



VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Ostrava University of technology



Fakulta metalurgie a materiálového  
inženýrství

Katedra materiálového inženýrství

Faculty of metallurgy and material engineering  
Department of materials engineering

## **Studium kovových historických materiálů**

### **Study of metal historical materials**

Diplomová práce  
Diploma thesis

Autor práce:  
Author

Bc. Lucie Králová

Vedoucí práce:  
Supervisor

Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.

OSTRAVA 2014

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství  
Katedra materiálového inženýrství

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Lucie Králová**  
Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství  
Studijní obor: 3911T030 Technické materiály  
Téma: Studium kovových historických materiálů  
Study of metal historical materials

### Zásady pro vypracování:

Diplomová práce se bude zabývat průzkumem kovových historických předmětů. Práce bude založena na charakterizaci kovových předmětů pomocí metod, které jsou využívány v oblasti/oboru materiálových věd. Využívány budou v převážné míře mikroskopické metody a na vybraných předmětech rovněž metody rentgenové. Pro průzkum bude využíván depot kovových materiálů nalézajících se v depozitu Slezského muzea v Opavě.

Diplomová práce bude tvořena třemi částmi, které budou dále členěny: 1.) Teoretická část bude řešena formou literární rešerše na téma kovové historické materiály určené pro ozdobné funkční materiály, původní metody povrchových úprav kovových materiálů; 2.) Experimentální část bude v převážné míře zaměřena na průzkum povrchu historických předmětů pomocí skenovací elektronové mikroskopie (jeho degradace) a fázové analýzy typů kovového materiálu pomocí rtg. difrakční analýzy; 3.) V závěrečné části budou vyhodnoceny a diskutovány výsledky diplomové práce.

### Seznam doporučené odborné literatury:

1. Kreislová K. Dočasná protikorozi ochrana. SVUOM Praha, 2008.
2. Had J. a Knotková D. Patiny a korozní produkty mědi a měděných slitin - fázové složení a vlastnosti. ZPP 1, 2000, 8-10.
3. Selwyn L. Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional. CCI, 2004.
4. Kreislová K. Konzervace kovů a konzervační prostředky. In Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře. Technické muzeum v Brně, Brno 1999, 69-72.


Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

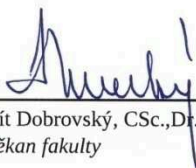
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.**

Datum zadání: 29.11.2013

Datum odevzdání: 09.05.2014



  
prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.  
vedoucí katedry

  
prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.  
děkan fakulty

# **Zásady pro vypracování diplomové práce**

## **I.**

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## **II.**

### Uspořádání diplomové práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 6. Obsah DP                  |
| 2. Originál zadání DP                        | 7. Textová část DP           |
| 3. Zásady pro vypracování DP                 | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení     | 9. Přílohy                   |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |                              |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry. Měl by korespondovat s podobou vnějších desek (viz část III) doplněnou o název práce, umístěný nad spojením *DIPLOMOVÁ PRÁCE*.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení je napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a je vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listu vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. jedné strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na

ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listu. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava  
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství  
Katedra .....*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

### IV.

Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2013/2014. Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru.

Ostrava 22. 11. 2013

**Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.**  
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- беру на вѣдомі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на вѣдомі, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

## MÍSTOPŘÍSEŽNÉ PROHLÁŠENÍ

**Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.**

V Ostravě 9. 5. 2014



.....

Podpis (jméno a příjmení studenta)

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto děkuji vedoucí mé diplomové práce Ing. Karle Čech Barabaszové, Ph.D. za trpělivost a cenné rady. Také panu MgA. Tomáši Skalíkovi za odborné konzultace. Panu Bc. Martinovi Poláškově za zapůjčení předmětů a historický popis. Dále paní Marii Heliové a Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové Ph.D. za provedení analýz. A v neposlední řadě poděkování paní laborantce Naděždě Brychtové.

## **ABSTRAKT**

Cílem práce je charakterizace kovových historických předmětů využitím různých analytických metod. Práce se věnuje studiu a analýze prvkového a fázového složení kovových materiálů a slitin, způsobem výroby a povrchovými úpravami. Zaměřuje se také na postupy zpracování, výrobu kovů v historii, a na zdobné techniky historických předmětů. K charakterizaci historických předmětů je využívána světelná optická mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie a rentgenová difrakční analýza. Experimentální výsledky jsou doplněny o informace o jejich výhodách a použití v praxi.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Kovové historické předměty, strukturní, prvková a fázová analýza, optická světelná mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie, rentgenová difrakční analýza.

## **ABSTRACT**

The aim of this work is the characterization of historic metal objects using various analytical methods. The work is devoted to the study and analysis of the elemental and phase composition of metallic materials and alloys, manner of construction and finishes. It also focuses on procedures for processing, metal production in history, and decorative art historical objects. The characterization of historical objects is used optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. Experimental results are accompanied by information about their benefits and use in practice.

## **KEYWORDS**

Metal historical materials, structural, elementary and phase analysis, optical microscopy, scanning electron microscopy, XRD analysis.

## Obsah

<b>ÚVOD .....</b>	<b>9</b>
<b>1. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>10</b>
1.1. Preventivní konzervace sbírkových předmětů .....	10
1.2. Historie výroby předmětů z kovu .....	11
1.3. Historické zpracování kovů .....	13
1.4. Experimentální předměty .....	14
1.5. Historické zdobení povrchu kovů .....	15
1.6. Současné metody povrchových úprav a zdobení kovů .....	17
1.7. Možnosti odstranění korozních produktů a jiných nečistot .....	19
1.7.1 Čištění .....	19
1.7.1.1 Prostředky pro čištění a odmašťování .....	20
1.8. Technologie konzervování a restaurování kovů používané v minulosti .....	21
1.9. Stabilizace a odstranění korozních produktů experimentálních kovů .....	22
1.10. Povrchová úprava kovů .....	23
1.11. Doporučená ochrana experimentálních předmětů .....	25
1.12. Koroze kovů a historických kovových předmětů .....	26
1.12.1 Druhy koroze .....	26
1.12.2 Protikorozní ochrana .....	29
<b>2. CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE .....</b>	<b>30</b>
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>31</b>
3.1. Experimentální předměty a jejich popis .....	31
3.2. Charakterizace vzorků předmětů .....	34
3.3. Metalografický průzkum vzorků .....	39
3.4. Skenovací elektronová mikroskopie .....	45
3.5. RTG difrakční analýza .....	48
<b>4. ZÁVĚR .....</b>	<b>52</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>53</b>



## ÚVOD

Účelem studia historických kovových objektů je posouzení současného stavu materiálů a po zhodnocení jejich úrovně poškození, navržení postupu pro budoucí konzervační, či restaurátorský zásah. Pomocí analytických metod lze určit složení materiálů, technologii výroby, strukturu kovu, rozsah degradace i způsob provedení povrchové úpravy předmětů. Takto získané poznatky pak slouží k vypracování restaurátorského záměru, na jehož základě probíhá vlastní restaurování - v případě této práce konzervování kovů.

Konzervace historických předmětů z kovů se provádí za účelem zachování autenticity restaurovaných předmětů a ochrany povrchů před negativními vlivy prostředí. V případě, že je památka v původním stavu poškozená, či s chybějícími částmi, je často přístupováno k výrobě kopií, nebo replik poškozených částí. Pro výstavní účely se používá zhotovená kopie originálu. Původní památka je zakonzervována vhodnými prostředky např. mikrokrytalickými vosky nebo laky na organické bázi. Takto zakonzervované historické předměty se uchovávají v depozitářích muzeí, které v dnešní době mají dobré klimatické podmínky. Je ovšem nutné, tyto klimatické podmínky, v rámci preventivní konzervace, udržovat. Zejména je nutné udržovat relativní vlhkost a vhodným uložením zabránit výskytu stimulatorů koroze. Pro kvalitní konzervování, či výrobu replik, je nutné znát přesné výrobní postupy a složení použitých materiálů. K tomuto účelu slouží optické, metalografické a analytické metody.

Vizuální posouzení pomocí optických metod poskytuje základní informace o typu použitého kovu, nebo slitiny, jeho korozního a mechanického poškození. Konzervátor nebo restaurátor s letitými zkušenostmi u většiny kovů pozná, o jaký typ kovu se jedná. Další upřesňující informace jako je chemické složení kovu či slitiny se stanovuje analyticky, s různým stupněm přesnosti. Při volbě analytické metody bude nejdůležitějším hlediskem cíl analýzy (popř. požadovaná přesnost). Dalšími hledisky jsou: možnost odběru vzorku či nutnost analyzovat in situ (požadavek neinvazivnosti metody), cena analýzy a v neposlední řadě i dostupnost analytické metody.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

Všechny typy materiálů působením času chátrají. U předmětů umělecké či historické hodnoty je nutné tyto památky uchovávat pro další generace v nezměněné, původní podobě. Ke zpomalení, nebo úplnému zastavení degradačních procesů je vynakládáno úsilí mnoha odborníků i finančních prostředků. Cílem konzervátorů-restaurátorů a muzejních pracovníků je uchovávat sbírky v co největší míře autenticity s minimálními možnými restaurátorskými zásahy. Kovové předměty jsou před nežádoucími korozními procesy chráněny konzervací. Konzervace se dělí na preventivní a sanační. Sanační konzervace spočívá v ochraně hmoty a ochraně konstrukce muzejního sbírkového předmětu, pomocí přímých zásahů stabilizujících jeho fyzický stav. Sanační – tradiční konzervace je soubor postupů, které přímým zásahem na předmětu zajistí, bez ohledu na jeho původní užitnou hodnotu, jeho další prostou existenci [5, 19].

## 1.1. Preventivní konzervace sbírkových předmětů

V rámci preventivní konzervace a ochrany sbírkových předmětů je nutné omezit negativní vlivy klimatických podmínek (relativní vlhkost vzduchu – R. V., teplotu, světlo, prachové částice).

Kovy jsou jedním z hlavních materiálů uměleckého řemesla a vyskytují se často také jako doplňkové materiály v kombinaci s jinými. Charakteristika kovových materiálů, jejich struktura a způsob výroby předurčují jejich specifické stárnutí a degradaci, odborně označovanou, v případě kovů, jako korozi.

Rychlost korozních procesů úměrně roste s vlhkostí prostředí. Optimální relativní vlhkost pro uložení kovů je 40%, měla by být udržována kolem hodnoty 50% R. V. i v případě kombinace kovů s jinými materiály (Tab. 1.1). V praxi platí, že čím nižší relativní vlhkost, tím menší je riziko vzniku koroze.

Ideální požadavky pro uložení sbírkových předmětů z kovů jsou:

- stabilní klima (R.V. 30-50 %).
- omezení polutantů v úložných prostorách.
- používání obalů s inhibičními účinky.
- zajištění proti pádu a
- dostatečný úložný prostor, aby se jednotlivé kovy nedotýkaly [5, 20].

**Tab. 1. 1:** Relativní vlhkost jednotlivých materiálů [5].

<b>Materiál</b>	<b>Optimální teplota °C</b>	<b>Optimální R.V. %</b>	<b>Tolerovaný interval R. V. %</b>
papír, dřevo, kůže, textil, sklo, kosti,	18	55	45 – 60
kovy samotné	18 - 20	30 - 40	do 55
kovy v kombinaci s org. materiály	18 - 20	40 - 50	do 55
fotografie	méně než 20	35	30 - 45
barevné filmy	4	20	25 - 35
černobílé filmy	méně než 20	35	30 - 45
keramika, kámen	cca 20	do 60	40 - 60
přírodní látky	18 - 20		50 - 60
polymer s výjimkou polyvinylalkoholu a polyvinylacetátu			30 - 70

## 1.2 Historie výroby předmětů z kovu

Dle historických záznamů se kovové rudy začaly zpracovávat přibližně před osmi tisíci lety. Na počátku našeho letopočtu bylo známo přibližně sedm kovů: měď, cín, olovo, stříbro, zlato železo a rtuť. Lidé většinou nalézali kovy, které se vyskytovaly v ryzí podobě. První zpracováváný a nalezený typ železa se označuje jako meteorický. Postupem času se lidé naučili vyrábět kovy z rud.

Povrchové úpravy kovů jsou známy již od doby 4 000 př. n. l., kde se začalo používat pro dekorativní účely zlato. Od období 1200 př. n. l. se v Čechách začalo pokovovat cínem [3].

- **Měď**

Prameny dokládají, že nejvíce se zpracovávala měď v oblasti severovýchodního Íránu a východní Anatolie. Užívání se datuje od 7 000 př. n. l. Zpočátku byla zpracovávána kovářským způsobem za studena v pozdější době byla zpracovávána za tepla. Nejčastěji je nacházena ve formě sulfidů. Nejstaršími nalezenými měděnými předměty byly sekery a motykovité sekery, které pravděpodobně pocházely z jihovýchodní Evropy. Měď se tavia na území Čech od nejstaršího eneolitu. Mezi slitiny mědi patří **mosaz**, která je směsí mědi a zinku v různém poměru. Mosaz byla známá již v prehistorických dobách. První zmínky o nalezení mosazi z vykopávek jsou z období 1492, jež se dovážela ze Španělska, jako koncovka tkaniček, kterou si oblíbili domorodí obyvatelé Kuby. Tato slitina mědi je tvrdá a má žlutou barvu,

proto byla ceněna více než zlato, které je měkké. Další slitinou je slitina mědi a cínu – **bronz**, která se objevila asi 3 200 př. n. l. Postupem času metalurgové získávali znalosti, kolik je potřeba cínu ve slitině, aby byla dostatečně tvrdá. Vyráběly se z ní zbraně, sochy, zvony atp.[3, 7].

- **Cín**

Cín je jeden z nejstarších známých kovů na světě. Těžil již od pravěku z ložisek ve Španělsku. Používal se k výrobě nádobí, ozdob, hraček, církevních i uměleckých předmětů a také jako příměs při výrobě bronzu. Cínařství dosáhlo svého vrcholu v evropském středověku, renesanci a baroku. V 18. století byla prokázána nebezpečnost olova pro lidský organismus a od roku 1773 bylo nařízeno vyrábět cínové výrobky bez přídavku olova [8].

Odlévání cínu do forem je známé již od antických dob. Formy byly zhotovené z měkkého kamene, většinou břidlice nebo vápence. Od 12. století se odlévalo technikou ztraceného vosku, kde měly formy jen jednorázové použití. Od 16. století se zhotovovaly formy z kovů. Další zpracování cínu bylo tlačení materiálu do dřevěné nebo ocelové formy, tím ale vznikala nestejná tloušťka stěn výrobků. Také se používal k lisování zdobných prvků na cínových předmětech [3].

- **Olovo**

Nejstarší olověné předměty pocházejí z Egypta z období 3 000 př. n. l. Na našem území bylo olovo velice málo. Tavilo se v šachotvých pecích a přidávalo se do slitin cínu pro zlepšení vlastností. Přidávalo se do předmětů denní potřeby jako konvice, talíře atd. V 18. století byla prokázána škodlivost olova pro lidské zdraví a výroba zakázána [3].

- **Zlato**

Zlato bylo používáno už od pol. 5 000 př. n. l. v oblastech Blízkého východu. Ze starší doby bronzové z kultury únětické pocházejí první doklady o zpracování zlata na našem území. V antice byla známá slitina elektrum (80 dílů zlata a 20 dílů stříbra). Slitinu tumbaga (50% měď, 33% stříbro, 33% zlato) používali předkolumbovští Indiáni [7].

- **Stříbro**

Stříbro se získává z rud. Kolem roku 2 000 př. n. l. byla již známá kupelace olova (získávání stříbra z olověno-stříbrných dolů) podle nálezů z Uru, Majkopu atd. Okolo období 500 př. n. l. se začaly razit první stříbrné mince v oblasti středomořího moře. Na českém území byla od pol. 13. století otevírána první ložiska stříbra [3].

- **Železo**

Zmínky o výskytu meteorického železa se datují do doby 3 000 př. n. l. Výroba a zpracování je doložena až v době 2 000 př. n. l. v Anatólii. Tavba a těžba železa probíhala od

9. stol. v šachtových pecích, je to vlastně redukce železné rudy oxidem uhelnatým a uhlíkem. Vyráběly se z něj dýky, nástroje, zbraně.

Historické záznamy dokládají poznatky o ochraně železa proti korozi už za doby Římanů, kteří aplikovali na železné předměty směs asfaltu, smoly, sádry a olovnaté běloby smíchané s terpentýnem [6].

- **Rtuť**

Je to jediný známý tekutý kov za normální teploty. Byla známá už ve starověku, používala se v medicíně, pro výrobu amalgánu a při pozlacování, využívala se také k výrobě zrcadel. Vyskytuje se ryzí nebo jako sulfid rtuťnatý HgS (rumělka), který se z této rudy získával destilací v uzavřených nádobách [3].

### 1.3 Historické zpracování kovů

Od 8. tisíciletí př. n. l. se započaly tvářit předměty z mědi za studena. Tváření kovů je technika založená na deformaci materiálu za použití síly. Tváření se dále dělí na: kování, lisování, ohýbání, tažení atd. Dále za tepla: zápustkové, volné kování. Za studena: lisování, stříhání, protlačování atd. [3].

Pro ruční **kování** jsou zapotřebí nástroje jako kovádlina, kladivo, kleště, zápustky, které jsou vyrobeny z oceli. Kování se provádí za tepla nebo studena pomocí úderů kladiva, které mění tvar i průřez materiálu. Měď se zpracovávala kovááním už v 6. tisíciletí př. n. l. Od 3. tisíciletí př. n. l. se používalo dmýchání vzduchu do kovářské pece měchy ze zvířecí kůže.

V počátcích **obrábění** se používalo ručních nástrojů. Postupem času se vynalezly obráběcí stroje. Do obrábění se zahrnují techniky opracování jako: soustružení, frézování, vrtání, hoblování atd.[3].

Důležité je zmínit také **slévárenství**. Nejstarší záznamy o tavení jsou z doby 7. - 6. tisíciletí př. n. l. z oblasti dnešního Turecka. Odlévání do forem od doby 5. tisíciletí př. n. l. Je to technika, při které se roztavený kov vlévá do formy požadovaného tvaru. Techniku lití do vytavitelného voskového modelu používali už ve starém Egyptě před 4. tisíci lety. Tuto metodu používal i italský sochař Benvenuto Cellini. Vysušená keramická forma s voskovým modelem se zahřála na teplotu tavení vosku, kde vosk vytekl předem vyrobeným kanálkem. Tím se získala požadovaná dutina, kde se vléval roztavený kov [3, 25].

Techniku **galvanoplastiky** poprvé použil německý fyzik Moritz Hermann von Jacobi v roce 1838, kde zhotovil kopie medailí. Anglický technik Robert Murray, později objevil jak upravit povrch nevodivých materiálů aby byly vodivé pro stejnosměrný proud. V roce 1844

V Petrohradě vyráběly galvanoplasticky sousoší pro výzdobu parků. V muzejnictví se k zhotovování kopií používá nejčastěji měď. Formy se připravovaly ze sádry, olova a jeho slitin, vosku, gutaperči (pryskyřice) nebo želatiny. Dnes se využívá materiál zvaný Lukopren N 1522 (dvousložkový silikonový kaučuk) [3].

## 1.4 Experimentální předměty

Lidé začali vyrábět kovové předměty z důvodu dobrých vlastností těchto materiálů, ať už kvůli jeho pevnosti, pružnosti, tvrdosti nebo vzhledu povrchu. Předměty zhotovené z kovů tvoří podstatnou část sbírek muzeí v podobě rozsáhlých artefaktů různé umělecko-řemeslné povahy. Jedná se o předměty různého způsobu použití, vyrobených z různých typů kovových materiálů.

Předmět č. 1 **Cukřenka** – stolní nádoba na cukr. Cukřenky byly součástí celého servisu, který obsahoval sklenice, konev a další doplňky podobného stylu vyrobené ze stejného materiálu. Cukřenka bývala různě tvarovaná a zdobená, většinou usazená na nožkách [4]. Tyto předměty nepotřebovaly zvláštní ochranné prostředky, stačilo je jen párkrát do roka přeleštit jemným hadříkem. Pokud ale byly předměty dlouho skladovány v prostředí se zvýšenou relativní vlhkostí vzduchu, docházelo ke ztmavnutí povrchu a tvorbě korozních produktů.

Předmět č. 2 **Lampa na věčné světlo** – lampy se zavěšovaly v prostorách kostelů nad hlavním oltářem a u hrobů. Lampy měly tvar vázy, misky nebo srdce. [4]. Vyráběly se z obecných kovů, které se dále povrchově upravovaly zlacením či stříbřením, nebo také kombinací obou kovů. Byly plněné olivovým olejem nebo včelím voskem. Její používání se rozšířilo ve 13. století. Tyto předměty byly často napadány korozí, protože prostory kostelů nebyly vytápěny a byly vystaveny výkyvům relativní vlhkosti.

Předmět č. 3 **Konzola** - jednalo se o venkovní konzolu, která se používala k zavěšení cedulí na budovách. Často vyrobená ze železné slitiny technikou odlévání.

Předmět č. 4 **Podsatec** – tento podsatec pravděpodobně plnil okrasnou funkci a mohl sloužit k umístění květináče případně jiného dekorativního předmětu. Jedná se o předmět oválného tvaru se třemi ozdobnými nožkami.

Předmět č. 5 **Stolní dřevěný krucifix** – jde o liturgický předmět užívaný v domácích prosorách jako symbol Kristova ukřižování, křesťanské víry. Ve zlatnictví se vyskytují různé typy a tvary křížů v několika funkcích, jako jsou oltářní, procesní, náprsní a jako šperkový

kříž [4]. Tento stolní krucifix je vyroben kombinováním několika materiálů. Základní materiál je polychromované dřevo kříže a dřevěný podstavec zdobený plastickými ornamenty, které jsou povrchově zdobeny plátkovým kovem. Součástí kříže jsou zdobné kovové aplikace. Samotná figura Krista se nezachovala.

## 1.5 Historické zdobení povrchu kovů

Historické sbírkové předměty z kovů se zdobily různými technikami, které reprezentovaly umění své doby a které se postupem času vyvíjely a zdokonalovaly. Jsou známy mnohé metody, které se využívají ke zdobení historických předmětů a které mj. sloužily také jako jejich povrchová ochrana.

**Filigrán** (*lat. filum = vlákno, granum = zrno*)

Tato technika spočívala ve výzdobě povrchu pomocí dvou stáčených kovových drátů do různých ornamentů, které se za pomoci pájení připevnilly na předmět (Obr. 1.1). Pochází ze starověkého Orientu a rozšířila se v období románském a byzantském. Takto zdobené předměty známe např: gombíky (knoflíky), náušnice, kořenky, lžíce [4].



**Obr. 1.1:** Filigránová technika – knoflík (materiál stříbro).

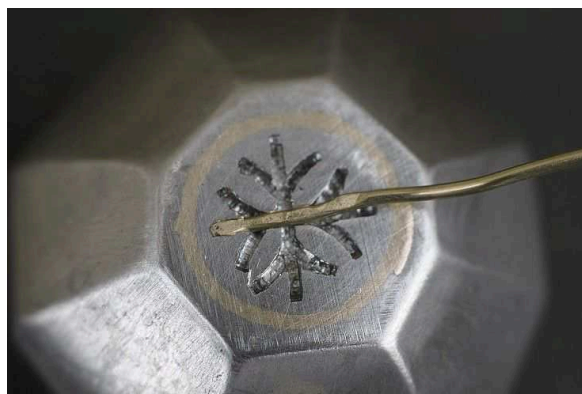
**Gravírování** (*franc. gravure*)

Ve zlatnictví a stříbrnictví rytecká technika zdobení povrchu kovů pomocí ocelové jehly. Rylo se nejvíce do předmětů z mědi díky jeho měkkosti. Kolem roku 1400 se začala do rytiny nanášet barva a otiskovat na papír jako grafický list. Postupem času se technika rytí

zdokonalila pomocí gravírovacího stroje, který měl upevněnou jehlu na rameni a pohyby pomocí kuličkového ložiska zdobil povrch kovu. Tento stroj se nazývá gilošovací [4].

### **Tausie – taušírování, tauzování** (*ang. inlay*)

Technika zdobení povrchu kovu jiným kovem v podobě drátků nebo pásků. Do připravené drážky na povrchu předmětu se pomocí kladívek zaklepával drátek např. zlatý drátek do oceli. Na závěr se povrch přebrousil a zaleštil (Obr. 1.2). Toto zdobení bylo od středověku rozšířeno do Orientu a Evropy. Nejvíce se taušírování používalo v 18. století [23].



**Obr. 1. 2:** Ukázka techniky taušírování [22].

### **Niello** (*lat. nigellum = černý*)

Je to zdobná technika, kde se vyrytý reliéf do hloubky materiálu vyplnil barevně odlišným kovem. Tato směs byla připravována ze slitin stříbra s příměsemi síry (sirník stříbrný), nebo měď, olovo a síra se sazemi. Tento povrch se po ztuhnutí této směsi zabrousil a vyleštil. Barva takto připravené slitiny je černá až černošedá (Obr. 1.3).

Niello je známé od starověku nejvíce se užívalo v době románské a v rané gotice. Touto technikou se zdobily vrata, zbraně, zbroje, církevní předměty atd. V 15. století bylo v klenotnictví niello nahrazeno modrým opakním emailem [4].





**Obr. 1.3:** Stříbrná miska zdobená technikou niello [13].

## **Stříbření**

Stříbřicí lázně se připravují z dusičnanu stříbrného  $\text{AgNO}_3$ , nebo chloridu stříbrného  $\text{AgCl}$ . Lázně mohou být za studena (galvanické), za tepla při teplotě  $80^\circ$  až  $90^\circ \text{C}$ , nebo dotekové lázně. Při stříbření se dále používá kyanid draselný v určitém množství pro každý typ lázně. Nanášení se provádí nástřikem nebo ponorem v tavenině. Před samotným vylučováním stříbra na povrchu předmětů se provádí několik kroků: odmašťování, moření a nanesení tavidla. Tuto techniku používali v první polovině 17. století hlavně pasíři. Od 19. století se začal používat galvanický postup [15].

## **Zlacení v ohni**

Pozlacovalo se pomocí amalgámu (roztok zlata v rtuti) tento amalgám se nanese na povrch předmětu a nad ohněm zahřívá, až se rtuť odpaří. Tento postup se v dnešní době nepoužívá kvůli nebezpečným výparům rtuti. Nahradila jej technika zlacení v roztocích za použití elektřiny [15].

## **1.6 Současné metody povrchových úprav a zdobení kovů**

V posledních letech probíhá vývoj celé řady nových materiálů pro tvorbu povlaků určených pro povrchové úpravy s velmi specifickými vlastnostmi. Mezi tyto nové typy materiálů patří např. nanokeramické povlaky, které mají rovněž využití v biomedicínských aplikacích, a také řada nových technik nanášení povlaků, např. vysoce účinné vakuové povlakovací postupy, jako jsou chemická depozice par (angl. chemical vapour deposition, CVD) a fyzikální depozice par (angl. physical vapour deposition, PVD). Vývoj nových technologií zhotovení povrchových úprav umožňuje rozmanité využití v průmyslu a v

budoucnu budou některé jejich specifické vlastnosti využity i pro ochranu např. replik historických předmětů. Tyto technologie jsou založené na vzniku povlakové/ochranné vrstvy depozicí (resp. depozicí se současně probíhající chemickou reakcí – CVD) zvoleného materiálu na povrchu povlakovaného předmětu, obvykle při teplotách kolem 500°C. Tyto povlaky mají různé vlastnosti a účely použití, od funkčních až po dekorativní. Mezi běžně užívané povlaky patří TiN, TiAlN, DLC, TiCN, ZrN a karbidové povlaky. Standardní tloušťka PVD povlaků je v řádech pouze několika mikrometrů (průměrně v rozmezí 1-4 μm), avšak zřídka se nanášejí povlaky o tloušťkách nad 10 μm. Mezi povlaky zhotovované technologií chemické depozice par (CVD), často realizované při teplotách cca 1000°C, patří např. TiCN a nebo TiB<sub>2</sub>. V těchto typech povlaků se vyskytují nedokonale roztavené částice, dutiny a trhliny, které ovlivňují korozní odolnost povlaků. V současnosti probíhají odborné výzkumné práce se zaměřením na využití PVD a CVD povlaků pro různé průmyslové aplikace a také pro použití těchto typů povlaků pro ochranu kovových předmětů uchovávaných v muzeích a depozitářích. V rámci památkové péče se již uplatňuje zlatě zbarvený povlak TiN odolný vůči otěru a vyznačující se chemickou stabilitou. Tento typ povlaku byl použit na střechách kostelů ruské federace místo zlacení. Novým typem povlaků jsou tzv. DLC povlaky (angl. diamid-like-carbon), který byl jako první použit v roce 1971. Podle způsobu nanášení lze docílit různé struktury povlaků, od grafitické přes diamantovou až po polymerní. Do DLC povlaků je kromě uhlíku a vodíku možné aplikovat i další prvky za vzniku nanokompozitních povlaků: N, F, Si nebo kovy. Přidáním těchto prvků do DLC povrchových vrstev vznikají povlaky s vynikajícími vlastnostmi, např. odolnost k oděru, tvrdost, odolnost k namáhání, korozní odolnost a elektrická odolnost [3].

Kromě těchto typů nově vyvíjených povlaků vzniká řada na bázi organických povlaků, nejčastěji silanů. Molekuly silanu obsahují skupinu –Si-O-CnH<sub>(2n+1)</sub>, kterou lze hydrolýzou upravit na silanovou skupinu –Si-OH, schopnou vytvořit silnou vazbu s kovovým povrchem a současně i zesíťovanou polymerní vrstvu. Silany se vyznačují vysokým stupněm elektrických vlastností a mechanickou pevností, jak v podmínkách vysoké vlhkosti, tak v běžných podmínkách. Silany mohou být použity k ochraně kovů a slitin, především hliníku a oceli, proti všem typům korozního napadení, ovšem pro každý kov je vhodnější jiný typ silanu. Silanové povlaky jsou transparentní a chrání povrch kovu před korozí po dobu šesti měsíců až jednoho roku. Je tedy nutné, stejně jako u jiných typů organických povlaků obnovovat povrchovou vrstvu po různém časovém období expozice. V současné době probíhá výzkum zaměřený na vlastnosti těchto povlaků a případných možnostech aplikování pro ochranu historických kovových předmětů [3].

V oblasti péče o památky bylo dosud zkoumáno použití nanomateriálů a technologií v několika základních oblastech. Některé typy kovových materiálů – především stříbro, měď a několik dalších vykazují biocidní účinky na bakterie, řasy a další živé organismy. Mezi dnes již běžně užívané nanomateriály patří koloidní roztoky stříbra, zejména pro biocidní úpravu textilních materiálů, nabízí se také použití pro preventivní biocidní ochranu kamene, dřeva, papíru apod. V současnosti již existují komerčně dostupné prostředky s obsahem nanočástic stříbra, určené pro ochranu některých typů materiálů. Jiným druhem nanomateriálů s možnou oblastí využití v památkové péči jsou disperze hydroxidů (hydroxid vápenatý či hlinitý) nebo uhličitanů (uhličitan vápenatý), které mohou najít upotřebení zejména pro zpevňování nástěnných maleb, omítek a malt, i některých kamenů [16].

## **1.7 Možnosti odstranění korozních produktů a jiných nečistot**

Kovové historické předměty v důsledku jejich používání, uložení, či vystavování různým povětrnostním vlivům podléhají koroznímu poškození. Důvodem restaurování a následné konzervace je zjištění stavu a míry poškození, odstranění korozních produktů a nalezení vhodných metod k ošetření kovů, resp. jejich ochrana.

Korozní produkty jednotlivých kovů se odlišují podle několika faktorů: prostředí, ve kterém vznikají, obsahem agresivních složek, chemickým a fázovým složením, mechanickými vlastnostmi a tloušťkou korozní vrstvy. Před odstraňováním korozních produktů je nutné povrch kovových předmětů vždy odmastit.

### **1.7.1 Čištění**

Odmašťování/čištění se provádí z důvodu odstranění cizích těles na povrchu předmětu, ať už se jedná o prachové nebo organické nečistoty. Před započatím odstraňování se musí zhodnotit, zda je to nutné z hlediska poškození předmětu nebo estetického vzhledu. Používají se metody chemické, mechanické a metody na bázi rozpouštědel. Pro čištění je důležitá dobrá smáčivost povrchu, která závisí na interakci mezi povrchem a kapalinou [7].

Při mechanickém čištění je na předmět vyvíjen tlak a musí se zvolit takový postup, aby se nepoškodil základní materiál. Výhoda této metody je, že se povrch materiálu nespojuje s žádnými chemikáliemi, jen s leštícím médiem.

### 1.7.1.1 Prostředky pro čištění a odmašťování

Pokud jsou na povrchu předmětů kovů rezidua organických nečistot, např.: oleje, vosky atd. není možné použití čisté vody, která nemá tak dobré smáčecí vlastnosti s tímto povrchem. Proto přichází v úvahu použití tenzidů.

**Tenzidy** se řadí mezi povrchově aktivní látky snižující povrchové napětí na fázovém rozhraní a ulehčují smáčení. Tenzidy jsou rozpustné zároveň ve vodě i v oleji, mají bipolární strukturu, tzn., že obsahují polární a nepolární složku. Mezi nepolární složky patří většinou uhlovodíkové řetězce. Podle ionicity (ionogenity) se tenzidy dělí do čtyř skupin, na anionické, kationové, neionické a amfoterní [3, 7].

V restaurátorské praxi je nejvhodnější pro čištění kovů tenzid neionický (neionogenní). Tyto tenzidy nejsou ovlivňovány pH ani vícemocnými ionty, protože nemají ionizovatelnou skupinu. Rozpouštějí se na povrchově aktivní roztoky, přičemž nedochází k disociaci a ke tvorbě iontů. Neionogenní tenzidy obsahují slabě polární skupiny jako aminoskupiny, etherové kyslíkové atomy a hydroxylové skupiny. Tyto látky tvoří s molekulami vody vodíkové můstky, což umožňuje rozpustnost těchto látek ve vodném roztoku. Do této skupiny tenzidů patří např.: ethylenoxidy, oxyethylenáty, a polyhydroxy sloučeniny. Pro čištění kovů, lze také použít tenzidů přírodních – saponinů. Ty jsou zejména vhodné při použití na choulostivé předměty pro svou neškodnost. Chemicky se jedná o vysokomolekulární glykosidy, jejichž molekuly obsahují také polární a nepolární složku. Jsou ve vodě rozpustné a tvoří stabilní mýdlovou pěnu, jsou netoxické a při aplikaci nedochází k sekundárním reakcím. Užitím saponinů bylo dosaženo velmi dobrých výsledků při čištění zlata, stříbra a jejich slitin [3]

Vhodné látky k čištění mohou být **alkalické roztoky**, které se používají k odstraňování anorganických i organických nečistot. Mají schopnost zmýdelnění a tím odstranění špíny, solí a neutralizace kyselé složky. Patří zde např.: hydroxid sodný ( $\text{NaOH}$ ), fosforečnan sodný ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) a křemičitan sodný ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Si}_2$ ) který disperguje kovové oxidy a jiné pevné látky, a také zabraňuje opětovnému uložení. Používají se také **kyselé roztoky**, ale mají omezené použití. Pro archeologické a muzejní předměty není vhodné použití koncentrovaného kyselého a alkalického čištění [7].

Pro archeologické předměty je také vhodné použití techniky ultrazvukového čištění, které před nanášením povlaků účinněji odstraní nečistoty. Další mechanické čištění je prováděno pomocí ultrazvukových skalpelů, otryskávání, použití laserů atd. K otryskávání se používá proud abraziva, který pomáhá k odstranění korozních vrstev. Jako abrazivní médium

se používají materiály o různých velikostech abrazivních částic a tvrdosti např.: balotina (skleněné mikrokuličky kde velikost zrna je od 40-600 $\mu$ m) a skořápky [7].

## 1.8 Technologie konzervování a restaurování kovů používané v minulosti

Ke zvolení správného postupu konzervování-restaurování je nutné znát v minulosti zvolené postupy, které pomůžou k vyloučení špatně zvolené metody ochrany předmětu.

U **cínových** předmětů se hledělo na to, zda je napaden cínovým morem. V případech výskytu oxidů kovu se doporučovalo mechanické očištění za sucha nebo použití plavené křídý a nanesení zaponového laku či damarové tinktury. Pokud se na předmětech vyskytovaly inkrustace, používala se pro odstranění zředěná kyselina chlorovodíková. Při výskytu cínového moru bylo doporučováno zasažené místo žíhat plamenem, tím ale mohlo dojít k porušení předmětů. Napadená místa se také vyřezávala a doplňovala materiálem novým. Používalo se vyvaření v horkém nasyceném roztoku hydrogenuhličitanu sodného po dobu 2 minut. Následně se sušilo a lakovalo. V pozdějších dobách se předměty ponořovali do lázně NaOH a oplachovaly destilovanou vodou s etylalkoholem. Korozní produkty odstraňovali také za použití elektrolytické metody. V sedmdesátých a osmdesátých letech se k pasivaci povrchů používalo chromátování. Jednalo se o lázeň Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> a NaOH při 90°C. Ke konzervaci povrchu se upřednostňovalo použití silikonových olejů a vosků před moderními akrylátovými laky [3, 24]

Pro předměty z **mědi** a jejich slitin bylo při výskytu tvrdších korozních vrstev používáno mechanické odstranění. Pro nežádoucí nečistoty aplikovali na povrch vrstvu klišu, která po zaschnutí zmenšila svůj objem a tím strhla nečistoty i část korozních produktů. Používala se také kyselina dusičná nebo vodný roztok amoniaku. Pro úplné odstranění korozních vrstev se používala tzv. Rosenbergova metoda, kde se předmět položil do zinkových pilin zvlhčených vodou. Předměty se potřely roztokem agar-agaru (přírodní polysacharid) a ovinuly hliníkovou fólií. Redukce probíhala 2-4 dny. V místech, se silnou kontaminací chloridů, se na hliníkové fólii objevily otvory. Poté se odstranily zbytky fólie a agar-agaru teplou vodou a kartáčovaly. Jako finální konzervační nátěr se používal celulósový lak. Ke tmelení a lepení používali epoxidové pryskyřice [24].

U **železných** předmětů se užívalo od počátku osmdesátých let 19. století k odstranění chloridů máčení v destilované vodě, která se pravidelně vyměňovala. Následovalo vysoušení a nanesení konzervační vrstvy. Také se doporučovalo pro lepší odstranění chloridů zahřátí předmětů do červena a pomalé ochlazení. Vrstva korozních produktů popraskala a dosáhlo se

lepšího vyloužení chloridů v destilované vodě. Sušení se provádělo horkým vzduchem nebo organickými rozpouštědly. Takto vysušené předměty se konzervovaly roztoky vosků v organických rozpouštědlech. Tato technika ochrany povrchů železných předmětů se používala až do šedesátých let 20. století. Kromě vosků se používala také jako povrchová ochrana kostní kláh, živočišné tuky, fermež, šelak, damara, parafín, včelí vosk atd. Od pol. 20. století se pro konzervaci začaly používat syntetické pryskyřice (polyakrylát, epoxidy, polyester...) dále mikrokrystalické vosky a silikonové oleje [3].

## 1.9 Stabilizace a odstranění korozních produktů experimentálních kovů

Korozní produkty jsou hlavní forma degradace, která postihuje umělecká díla z kovů. Působením agresivních látek narušují integritu povrchu a vznikají neestetické změny jako skvrny a krusty. Pro stabilizaci a zpomalení rychlosti koroze se používají inhibitory koroze.

Inhibitor koroze je chemická sloučenina, která zastavuje nebo zpomaluje korozi kovů po přidání do ochranného např. nátěrového systému. Tyto látky povrch kovu pasivují nebo vytváří ochrannou monomolekulární vrstvu. Také se používají inhibitory kontaktní a vypařovací [5].

Korozní inhibitory jsou široce používané v průmyslových aplikacích a díky jejich vysokému účinku nacházejí využití v oblasti konzervace a stabilizace archeologických kovů. V roce 1967 byl poprvé použit roztok benzotriazolu (BTA) pro stabilizaci korozních produktů chloridů na bronzových archeologických předmětech. Stabilizační efekt byl tak účinný, že od té doby se do současné praxe tento korozní inhibitor používá [17].

Na historických předmětech z **mosazi** se nalézají dva druhy patin: ušlechtilá patina, která předmět konzervuje a není nutné ji odstraňovat, tvoří tenký film na povrchu a tím ho chrání, tzv. pasivní vrstvu. Vedle ušlechtilé patiny rozeznáváme také tzv. divokou patinu, která vytváří na povrchu krusty nestálých korozních produktů, a v rámci konzervace by měly být odstraněny. Pro odstranění se používá roztok Chelatonu 3 (disodná sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny – EDTA), také roztoky organických kyselin (citrónová, šťavelová). [5] Lze také použít slabého roztoku kyseliny sírové s přídavkem peroxidu vodíku. U předmětů z tvářené mosazi je nutné se vyvarovat použití amoniaku (čpavku), který může vyvolávat korozní praskání mosazi. Poté je důležité předměty důkladně opláchnout v destilované vodě.

**Cín** se při vystavení atmosférickým podmínkám stává matným a jeho povrch vlivem oxidace tmavne až černá. Vzniklá vrstva oxidů ( $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ) je stabilní a její vlastnosti jsou

neměnné. Nad teplotou 13,2 °C je  $\beta$ -modifikace stálá s mřížkou tetragonálně plošně centrovanou. Pod touto teplotou se přeměňuje na práškovou  $\alpha$ -modifikaci s mřížkou kubickou diamantového typu. Tento jev se nazývá „cínový mor“, který vede k úplnému rozpadu předmětu. Pro zlepšení vlastností materiálu se do cínu přidává olovo, bismut a antimon. Předměty méně napadené oxidy a nežádoucími nečistotami stačí očistit v neionogenním roztoku (saponát, mýdlo) opláchnout v destilované vodě, vysušit a přeštit flanelem nebo textilním kotoučem. Na tenčí korozní vrstvy ( $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ) působí teplý 5% roztok  $\text{NaOH}$  nebo 5 % roztok Chelatonu 3 (Disodná sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny (EDTA)). Pro pasivaci cínu můžeme použít alkalické chromany a dvojchromany nebo kyselinu chromovou ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) [8]. U slitin olova a cínu se při aktivní korozi provádí stabilizace elektrolytickou redukcí nebo plazmachemickým ošetřením [18].

Na povrchu **olova**, při pokojové teplotě, působením kyslíku vzniká šedý povlak, který se skládá z oxidů olova ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ), které působí jako pasivní vrstva. Organické kyseliny i kyselina uhličitá rozpouští olovo. Voda mořská i pitná má negativní korozní vliv na olovo. Pokud jsou předměty z olova pokryty šedou pasivní vrstvou nevyžadují předměty velkou péči. Pokud jsou pokryty korozní krustou (zásaditý uhličitán olovnatý) měl by se očistit za pomoci 10% kyseliny octové a neutralizaci 5 % roztokem amoniaku. Jako závěrečný povlak je doporučen vosk [7].

Na povrchu **železa** vznikají nejrůznější korozní produkty, které mohou mít odlišné chemické složení. Závisí to na typu prostředí a přítomnost reakčních složek. V případě nejtypičtějšího projevu koroze, tzv. rzi se jedná o geotit  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  s typickou červenohnědou barvou.

Korozní produkty železa mají několikrát zvětšený objem vzhledem k původnímu materiálu a to až 30 x větší. Tyto produkty jsou rozpustné a znečišťují okolí místa napadeného koroze. V případě, že nelze před aplikací konzervačních prostředků tyto vrstvy zcela odstranit, anebo by jejich odstranění vedlo k rozpadu předmětu bez kovového jádra, provádí se stabilizace přilnavých vrstev korozních produktů. Pro stabilizaci korozních produktů historických předmětů ze železa se používají polyhydroaromatické sloučeniny (tanin) [3].

## 1.10 Povrchová úprava kovů

Povrchová úprava předmětů se používá z důvodu dosažení určitých vlastností, jako protikorozní ochrana, dekorativní účel a zlepšení mechanických vlastností. Každý materiál vyžaduje různý typ konzervace povrchu.

Mezi ochranné povlaky se řadí vrstvy vytvořené na povrchu základního kovového materiálu některou z technologií úpravy povrchů. Přílnavost a tloušťka nanesených povlaků se odvíjí od typu použité technologie a také stavem povrchu chráněného materiálu. Povlaky je možné obecně rozdělovat do tří hlavních kategorií:

**Organické povlaky jsou** nejrozšířenější způsob ochrany povrchů. Mají vysokou ochrannou účinnost, inhibiční a bariérový efekt a také estetickou vlastnost. Obecně se jedná o nátěrové hmoty složené z pigmentů, pojiva, plniva a aditiva. Mohou být olejové, syntetické, asfaltové, chlorkaučukové, lihové a nitrocelulózové.

**Anorganické nekovové povlaky** chrání povrch bariérově a pasivačně. Anorganické povlaky se rozdělují na dvě skupiny: konverzní (fosfátování, chromátování) a oxidické (eloxování, brunýrování). Jako povlak se používá také smaltování, je to sklovitý povlak, který se nanáší natavením sklovité hmoty. Mají dobrou odolnost vůči chemickým látkám.

Z hlediska použité technologie se **kovové povlaky** zhotovují: žárově, elektrolyticky, chemicky, apod. [3].

Mezi kovové povlaky se řadí různé technologie umožňující vytvoření kovových povlaků z různých kovů o různých tloušťkách v rozmezí od cca 5  $\mu\text{m}$  (elektrolytické povlaky) od 250 – 300  $\mu\text{m}$  (žárové povlaky). U povlaků s menší tloušťkou se může projevit pórovitost, poruchy povlaků a dochází ke koroznímu narušení základního kovového materiálu. V případě, je-li základní kov vzhledem k povlaku katodou, dochází ke korozi povlaku a ochraně základního kovu (povlak se stává obětovanou anodou). Pokud je základní kov anodou vzhledem k povlaku, plní tento povlak pouze bariérovou funkci. Žárově nanášené povlaky mají obvykle výrazně vyšší tloušťky, a tedy i vyšší životnost.

**Žárové povlaky** se zhotovují ponorem v tavenině nebo stříkáním. Podkladovým materiálem bývá nejčastěji ocel. Jako kovy, které se používají k tvorbě povlaku jsou takové, které mají bod tání dost nízký na to, aby se zabránilo tepelným změnám ocelového výrobku. Nejčastěji se používají povlaky z hliníku, olova, cínu a zinku [3].

Pomocí **elektrolytických metod** lze vytvořit povlaky prakticky ze všech kovů včetně drahých kovů. Tato technologie vyžaduje roztok elektrolytu, nejméně dva elektronové vodiče a proud. Je to metoda elektrolytického vytváření kovových povlaků za působení stejnosměrného proudu v galvanické lázni. Elektrolytické povlakování zlatem a stříbrem se datuje do druhé poloviny 19. století. [3].



**Galvanoplastické povlaky** se zhotovují technikou galvanoplastiky, což je speciální typ elektrolytické technologie pro vylučování tvarově náročných kovových povlaků na modely. Tato metoda se uplatňuje i pro výrobu replik historických předmětů, např. při doplňování dílů z mědi a jejich slitin, chybějících dílů plastik apod. Rozvoj galvanoplastiky se datuje od druhé poloviny 19. století. Povlak bývá silný obvykle 0,8 až 3 mm. Povlaky se většinou zhotovují z mědi nebo jejich slitin, oceli, chromu, niklu a jeho slitin. Předností je přesná reprodukovatelnost trojrozměrných předmětů [3, 13].

### 1.11 Doporučená ochrana experimentálních předmětů

Pro kovové historické předměty je důležité závěrečné konzervování povrchu vhodným roztokem vosku nebo laku, který předmět ochrání na určitou dobu před účinky prostředí. Jako je vlhkost, prachové částice, světlo atd. Je důležité rozpouštět laky ve vhodném typu organického rozpouštědla, dle použitého kovového materiálu. Například v konzervátorské praxi hojně využívaný akrylátový lak Paraloid B72, který lze rozpustit ve většině rozpouštědel.

**Mosaz:** Na mosazné předměty lze nanášet laky např. Paraloid B 72 (akrylátová pryskyřice na bázi kopolymeru etylmetakrylát – metylakrylát), Veropal D (roztok akrylátového pojiva v organických rozpouštědlech), vosky např.: mikrokrystalický, včelí, které jsou ředitelné benzínem. Také použití pryskyřic.

**Cín:** Předměty z cínu lze konzervovat lakem Paraloid B 72, mikrokrystalickým voskem nebo včelím voskem rozpuštěných v organických rozpouštědlech (aceton, xylen, toluen...). Použít můžeme také silikonové oleje. Povrch se musí před aplikací dobře odmastit.

**Železo:** Aplikovaný nátěr by měl zabránit nebo zpomalit korozi a vyloučit vlhkost. Povlaky by měli mít dobrou odolnost proti stárnutí, dobrou přilnavost k povrchu a měl by obsahovat inhibitor koroze. Povrch, na který bude povlak aplikován, by měl být dokonale odmaštěn a zbaven nečistot. Na archeologické železo se povlaky obtížněji nanášejí kvůli výskytu korozních produktů na povrchu, které zabraňují nátěru dostat se na kovové jádro. Pro lepší impregnaci ochranné vrstvy do předmětu je jeho zahřátí.

Pro stabilizaci rzi je vhodné použití inhibitoru, který stmelí zrna rzi v souvislý povlak - roztok taninu (duběnková tříslovina).

Jako ochranné povlaky se používají oleje, tuky a vosky. Jsou to látky živočišného původu, které se smíchají s alkoholem např.: lněný olej, šelak, damarská pryskyřice atd.[6].

## **1.12 Koroze kovů a historických kovových předmětů**

*Koroze kovů je fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí, vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami [9].*

Koroze byla vždy chápána jako nežádoucí proces. Za dobu používání kovů se nashromáždilo mnoho poznatků o korozních systémech.

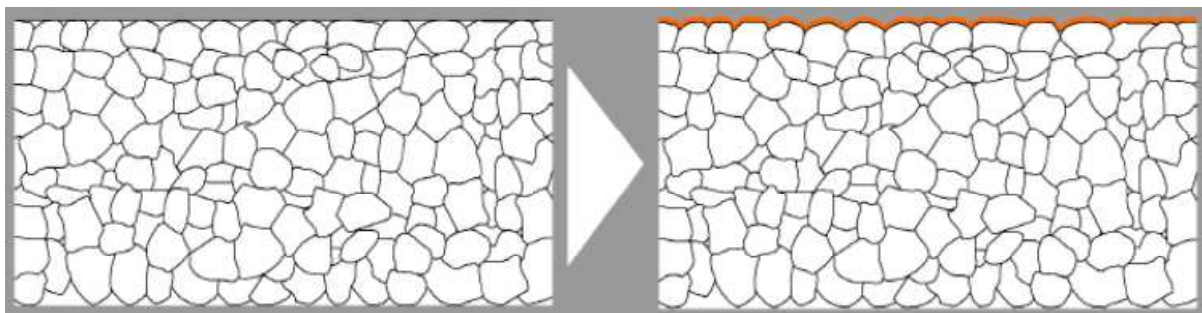
Dobrá znalost druhů korozních procesů jednotlivých kovů a složení korozních produktů napomáhá ke správné volbě prostředků k jejich odstranění a stabilizaci. Na odebraných vzorcích z mosazi se objevila selektivní a mezikrystalová koroze.

### **1.12.1 Druhy koroze**

Dle rozsahu poškození rozeznáváme tzv. korozi celkovou (plošnou), která probíhá po celém povrchu rovnoměrně, a korozi nerovnoměrnou – místní /lokalizovanou, která probíhá pouze v některých částech exponovaného povrchu kovu. Nerovnoměrné projevy korozního poškození jsou často důsledkem narušení pasivní vrstvy kovu a s výjimkou poškození kovu vyvolaného vodíkem je hlavní poškozovací mechanismus anodické rozpouštění kovu.

#### **Plošná koroze**

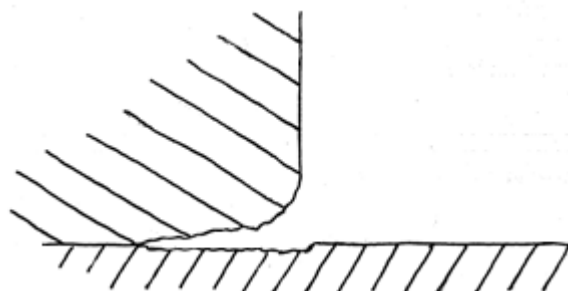
Tento druh koroze se vyskytuje na celém povrchu kovu exponovaného v prostředí a probíhá přibližně stejnou rychlostí. K rovnoměrné formě koroze dochází zvláště tehdy, pokud je celý povrch kovu v pasivním stavu, při plošné korozi v aktivním stavu se uplatňují mikročlánky. V případě, že se výskyt anodických a katodických míst v průběhu času expozice mění, lokální napadení v mikroskopickém měřítku vede také k víceméně rovnoměrným úbytkům kovu od povrchu [9].



**Obr. 1.4:** Vlevo výchozí stav povrchu, vpravo napadení povrchu plošnou korozí [21].

### Štěrbínová koroze

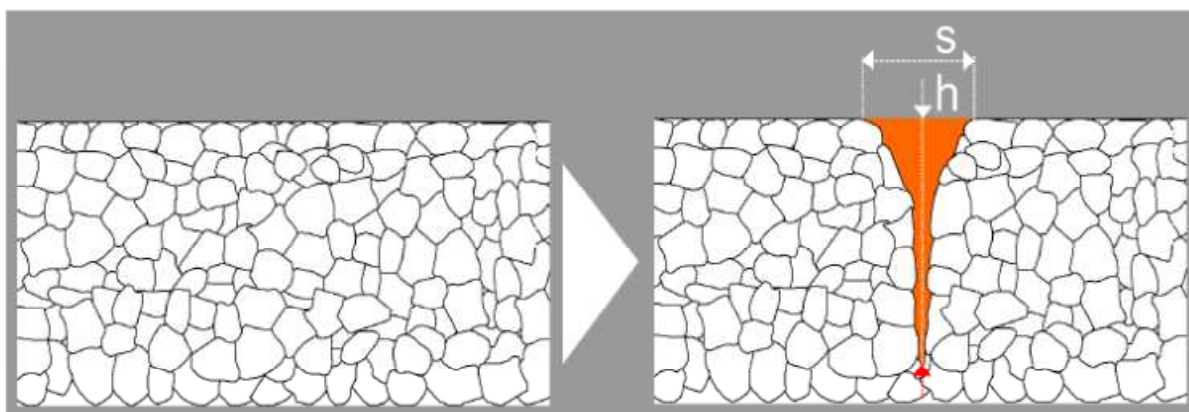
Štěrbínová koroze vzniká v úzkých štěrbinách nebo v mezerách mezi kovovým povrchem a dalším povrchem (kovový nebo nekovový) vzniká často tato forma lokalizované koroze. Vyskytuje se pouze u kovů v pasivním stavu (tj. stav korozní odolnosti kovů) a dochází k ní v prostředí se zvýšeným obsahem agresivních iontů (chloridů). Prevence před štěrbinovou korozí spočívá výhradně v konstrukčních úpravách, které zabraňují vzniku štěrbin, nespojitých svarů [9].



**Obr. 1.5:** Štěrbínová koroze[21].

### Bodová koroze

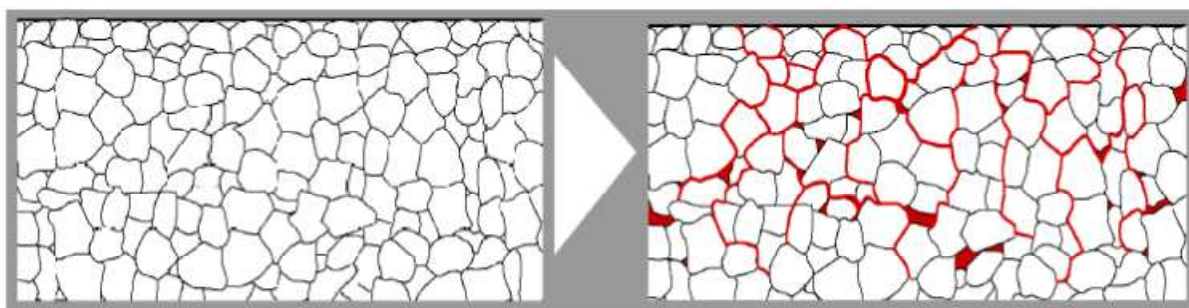
Je forma lokalizované koroze, při které vznikají na kovovém povrchu hluboké důlky, a okolní povrch zůstává bez pozorovatelného napadení. Toto korozní napadení je typické nejen pro korozivzdorné oceli a hliník, ale i železo, měď a její slitiny. Bodová koroze kovů v inkubační fázi vzniká nejčastěji na základě konkurence mezi hydroxidovými a chloridovými ionty u povrchu kovu. Iniciační mechanismus spočívá v napadení kovu v místech se slabšími ochrannými vlastnostmi v pasivní vrstvě. Bodové korozi lze zamezit použitím vhodného kovového materiálu pro daný technologický účel [3].



**Obr. 1. 6:** Vlevo výchozí stav povrchu, vpravo bodová koroze [21].

### Mezikrystalová koroze

Tento typ korozního děje se vyskytuje u slitin hliníku, zinku, mědi, olova hořčíku a nejčastěji u korozivzdorných ocelí. Postihuje úzkou oblast ležící na hranicích zrn. Prostory mezi zrn materiálu jsou odolnější pro vznik koroze v porovnání s vlastními zrny. Mezikrystalová koroze proniká až do hloubky materiálu, napříč celým jeho průřezem. Tímto typem poškození dochází k porušení soudržnosti materiálu a ztrátě pevnosti. Patrná je až na metalografických výbrusech [3].



**Obr. 1.7:** Vlevo výchozí stav povrchu, vpravo mezikrystalová koroze [21].

### Selektivní koroze

Forma selektivní koroze se vyskytuje převážně u mosazí a označuje se jako proces zvaný odzinkování, při kterém probíhá přeměna zinku a mědi na tzv. houbovitou měď. Probíhá na celé ploše materiálu nebo lokálně. K odzinkování dochází u slitin mědi s obsahem zinku více než 15 %. Nejvíce se s tímto korozním dějem setkáváme ve vodních prostředích [9].

## Korozní praskání

Korozní praskání může nastat při působení statického tahového napětí na kovový materiál exponovaný ve specifickém prostředí (za určitých teplot a koncentrací). Trhliny se šíří ve struktuře kovu buď po hranicích zrn - mezikrystalově, nebo přes zrna – transkrystalově [3].

### 1.12.2 Protikorozní ochrana

K částečné, nebo úplné eliminaci vzniku tvorby korozních produktů lze docílit několika způsoby. Mezi hlavní protikorozní opatření patří:

**Volba materiálu** jako důležitý faktor při uvážení, jaký účel bude mít výsledný výrobek. Materiál musí být zvolen podle interiéru či exteriéru, kde na něho působí různé vlivy prostředí. Každý materiál má odlišný stupeň opotřebování a různou životnost. Tento faktor je důležitý při **úpravě korozního prostředí**, kde se do systému přidávají inhibitory koroze, které brzdí korozní proces.

Také je důležitá změna fyzikálních parametrů prostředí a odstranění hlavní příčiny vzniku koroze. Dalším účinným opatřením je **elektrochemická ochrana** předmětu za použití stejnosměrného proudu, který prochází povrchem kovu a snižuje korozní rychlost. Rozděluje se na anodickou a katodickou ochranu. A v poslední řadě je **konstrukční řešení** objektu, ke kterým patří zvolení správné povrchové úpravy, drsnost povrchu, co nejmenší počet svarových spojů, jednoduchost provedení atd. [12].

## 2. CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Hlavním cílem práce je průzkum kovových historických předmětů. Práce je založena na charakterizaci kovových předmětů pomocí metod, které jsou využívány v oblasti/oboru materiálových věd. Využívány jsou v převážné míře mikroskopické metody a na vybraných předmětech rovněž metody rentgenové difrakční analýzy.

Pro průzkum je využíván depot kovových materiálů nalézajících se v depozitu Slezského muzea v Opavě.

Majoritním cílem diplomové práce je zjištění stavu předmětu, jako je jeho funkčnost, poškození, určení korozního napadení, přibližné stáří, předchozí konzervátorské nebo restaurátorské zásahy atd.

Diplomová práce je tvořena dvěma základními kapitolami, které jsou dále členěny. V teoretické části je pozornost zaměřena na původní metody povrchových úprav kovových materiálů. Experimentální část diplomové práce detailně popisuje historii experimentálních vzorků a je zaměřena na průzkum povrchu historických předmětů pomocí optické mikroskopie, skenovací elektronové mikroskopie a fázovým analýzám vybraných typů kovového materiálu pomocí rtg. difrakční analýzy.

V závěru diplomové práce jsou shrnuty a diskutovány získané experimentální výsledky.

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část diplomové práce byla řešena v laboratořích Centra nanotechnologií (VŠB-TU Ostrava) a metalografických laboratořích Katedry materiálového inženýrství. Jednotlivé kroky řešení experimentální části práce jsou zpracovány, tak jak po sobě následovaly, včetně popisu.

#### 3.1 Experimentální předměty a jejich popis

Experimentální předměty byly zapůjčeny ze Slezského zemského muzea (dále jen SZM) jako součást umělecko-historické podsbírky, kde probíhá restaurování v rámci ochrany sbírkových předmětů SZM. Jedná se o kovové předměty datované do období 19. a 20. století.

Tyto předměty před samotným zkoumáním nebyly podrobeny restaurátorskému zásahu.

Předmět č. 1: **dóza na cukr** (Obr. 3. 1) je složena ze dvou částí – dno opatřené třemi kulatými nožkami a kulovitého víčka s dřevěným čúčkem (má kulatý tvar a slouží jako úchyt). Datuje se přibližně do 1. pol. 20. Století. Předmět je vyroben z mosazi a postříbřen, to potvrzuje i nápis na spodní části dna VERSILBERT (postříbření).



a)



b)

**Obr. 3.1:** Předmět č. 1- dóza na cukr (a) a místo odběru vzorku (b).

Předmět č. 2: **lampa na věčné světlo** (Obr. 3. 2) je vyrobena z mosazi technikou tepání, cizelování a pájení, povrchová úprava pravděpodobně žárové stříbření. Její výška je přibližně 30 cm. Datuje se do období 19. stol.





a)



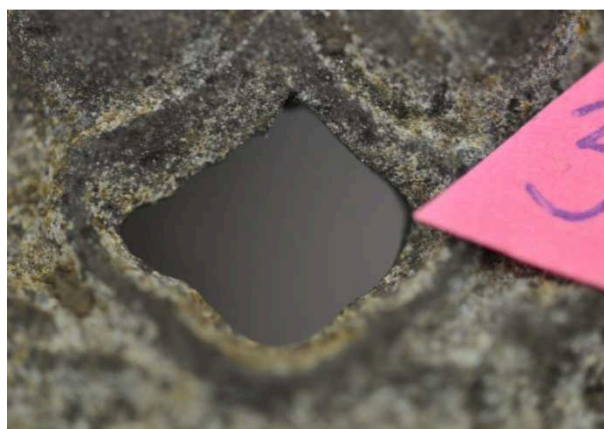
b)

**Obr. 3.2:** Předmět č. 2 - lampa na věčné světlo (a) zkoumaný fragment (b).

Předmět č. 3: **konzola venkovního obrazového rámu** (Obr. 3. 3) zhotovená ze železné slitiny bez povrchové úpravy. Vyrobená technikou odlévání, povrch s korozními produkty a slévárenskými vadami. Datuje se do 1. pol. 20. stol.



a)



b)

**Obr. .3.3:** Předmět č. 3 - konzola venkovního obrazového rámu (a) a místo odběru vzorku (b).

Předmět č. 4: **podstavec** (Obr. 3. 4) vyroben z mosazi s povrchovou úpravou stříbrnění. Zhotoven technikou odlévání a pájení. Datuje se do 2. pol. 19. stol.





a)



b)

**Obr. 3. 4:** Předmět č. 4 - podstavec (a) a místo odběru vzorku (b).

Předmět č. 5: **stolní dřevěný polychromovaný krucifix s kovovými aplikacemi** (Obr. 3. 5) aplikace jsou vyrobeny ze slitiny cínu a pravděpodobně zakonzervována kličem. Datuje se do 19. stol.



a)

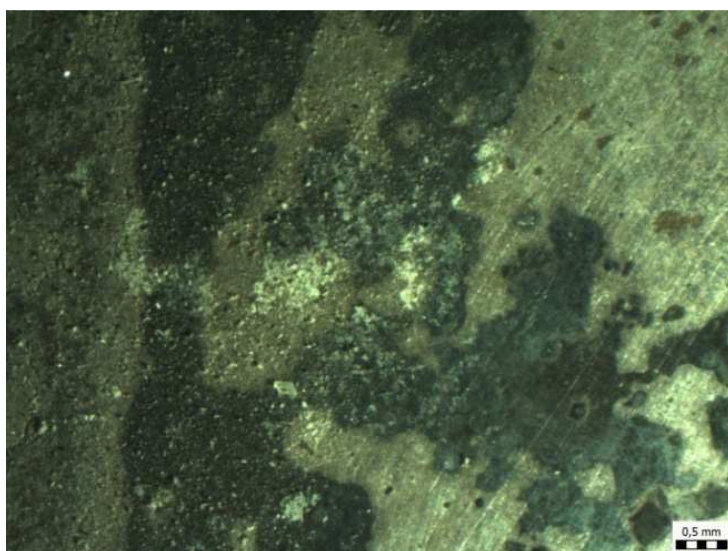


b)

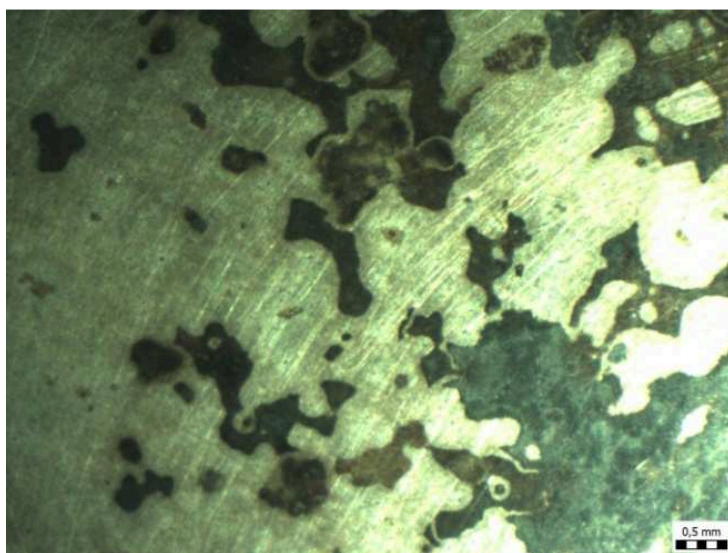
**Obr. 3. 5:** Předmět č. 5 - stolní dřevěný polychromovaný krucifix s kovovými aplikacemi (a) a místo odběru vzorku (b)

### 3.2 Charakterizace vzorků předmětů

Pro charakterizaci struktury povrchu odebraných vzorků předmětů bylo použito metody optické mikroskopie. Byl pozorovaný současný stav povrchů předmětů, určení jejich případných korozních poškození a průzkum možných konzervátorských zásahů provedené v minulosti. Snímky jsou uvedeny na (Obr. 3.6 - 3.10) Pozorování bylo provedeno za pomoci stereomikroskopu (OLYMPUS SZX7 s fotoaparátém NIKON D 90).



a)

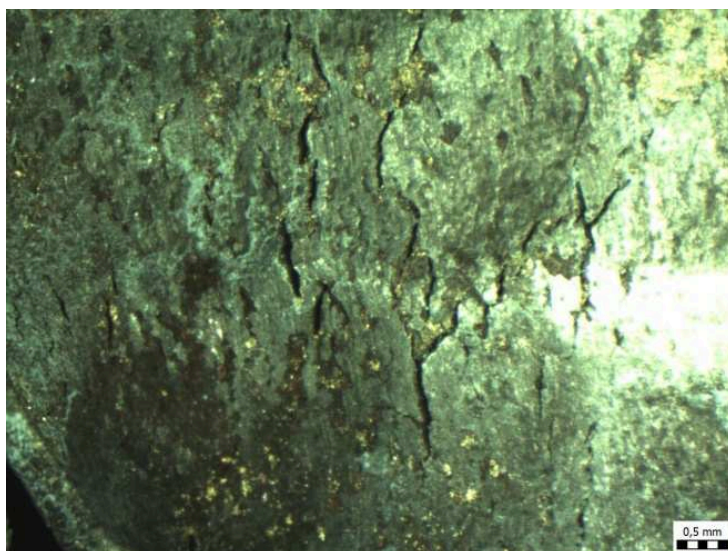


b)

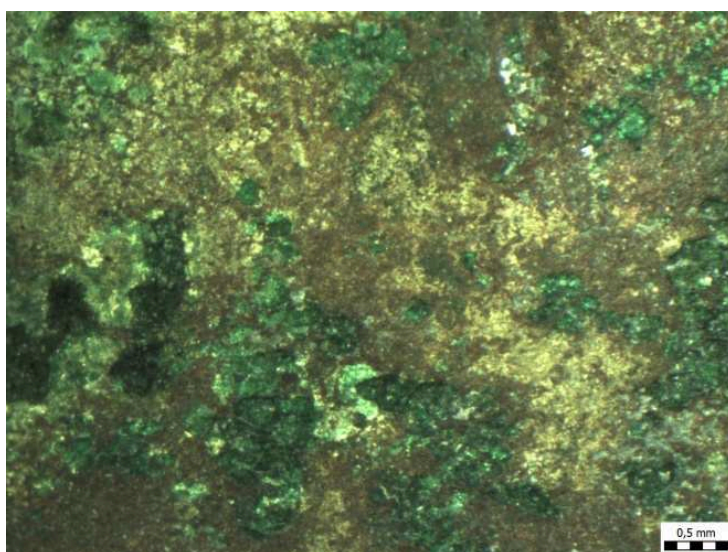
**Obr. 3. 6:** Makrosnímek povrchu nádoby na cukr (vzorek č.1) (a),(b) detail.

Na (Obr. 3. 6) je zobrazen nedokonale žárově postříbřený povrch nádoby. Na jeho povrchu se vyskytují prachové nečistoty. Na povrchu jsou vidět oblasti se selektivní formou

koroze. V rámci restaurování by bylo možné místa s narušenou a chybějící stříbrnou vrstvou lokálně doplnit tamponovým stříbřením. Před touto technikou se musí povrch předmětu řádně očistit a zbavit korozních produktů. Povrch předmětu v rámci konzervace doporučuji opatřit vrstvou laku Paraloid B72 v xylenu (akrylátová pryskyřice na bázi kopolymeru etylmetakrylát – metylakrylát).



a)



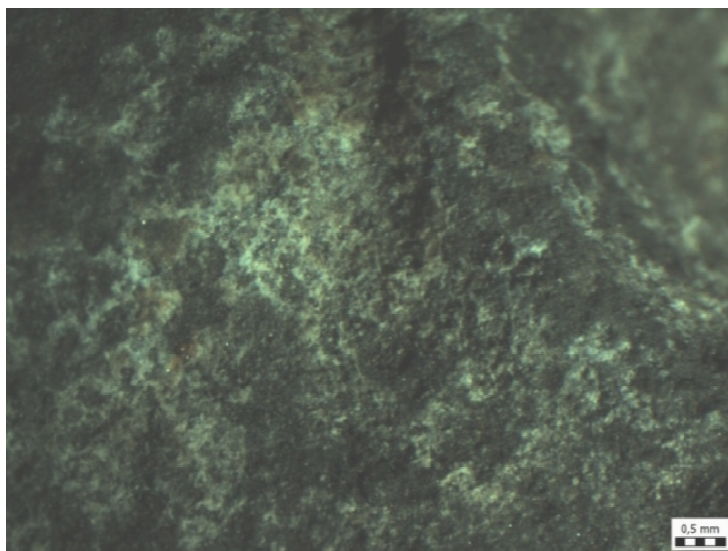
b)

**Obr. 3. 7:** Makrosnímek povrchu lampy na věčné světlo (vzorek č.2)(a),(b) detail.

Na (Obr. č. 3. 7 (a)) je patrný značně popraskaný a znehodnocená povrchová úprava provedená stříbřením. Na většině míst je stříbrná povrchová úprava setřena. Na základě její nestability lze předpokládat, že byla pravděpodobně aplikována technikou žárového stříbření. Lampa je vyrobená z velice tenkého plechu a z tohoto důvodu se materiál díky špatnému

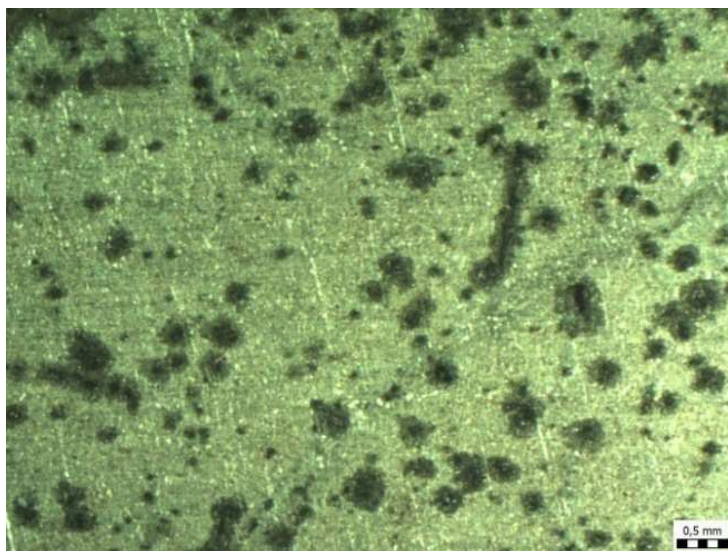


zacházení a uskladnění porušil. Na (Obr. č. 3. 7 (b)) je zachycen výskyt korozních produktů mědi, které se při následném restaurátorském zásahu odstraňují pomocí vodných roztoků zředěných minerálních kyselin, či komplexotvorných činidel. Povrch předmětu v rámci konzervace doporučuji opatřit vrstvou laku Paraloid B72 v xylenu.

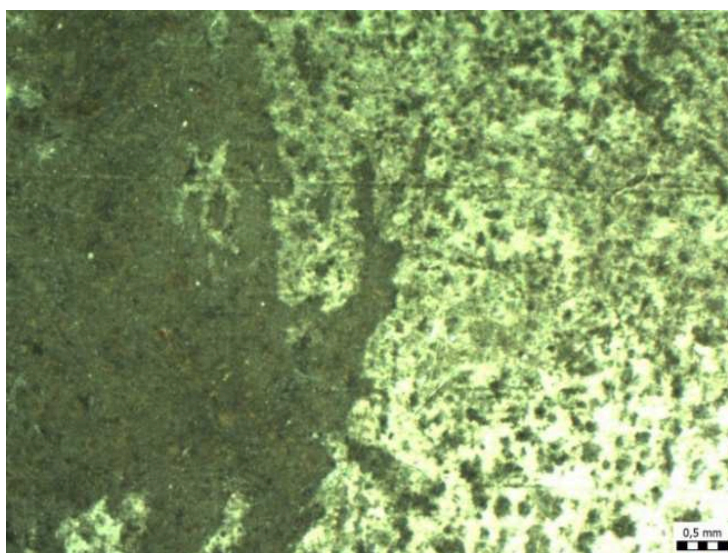


**Obr. 3. 8:** Makrosnímek konzoly venkovního obrazového rámu (vzorek č. 3) detail.

Povrch předmětu na (Obr. 3. 8) je značně pórovitý s viditelnými výrobními vadami vzniklými při procesu odlévání. Objevují se na něm bílé korozní produkty. Jedná se o velmi křehký povrch, který je při škrábnutí ostrým předmětem náchylný k drolení ve formě prášku. Při pozdějším restaurátorském zásahu bych doporučovala odstranění korozních produktů a ostatních depozitů mechanicky - tryskáním balotinou (skleněné mikrokuličky). Případně lze použít chemické odstranění krátkým ponorem v komplexotvorném činidle a následné závěrečné zakonzervování mikrokrystalickým voskem (směs uhlovodíků tvořená rozvětveným parafínem).



a)



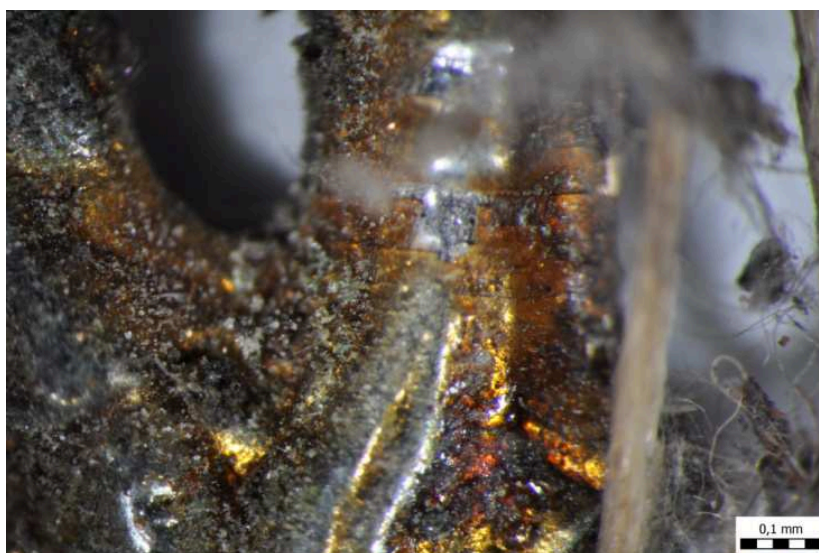
b)

**Obr. 3. 9:** Makrosnímek podstavce, (vzorek č. 4) (a),(b) detail.

Na (Obr. č. 3. 9) je zobrazen povrch podstavce, který je opatřen povrchovou úpravou stříbření. Stříbření je značně setřeno a poškrábáno. Tato stříbrná vrstva mohla být provedena žárově, nebo galvanicky. Povrchová úprava stříbřením je selektivně podkorodována a místy zcela chybí. V rámci restaurování by bylo možné místa s narušenou a chybějící stříbrnou vrstvou doplnit lokálně technologií tamponového postříbřování. Před touto technikou se musí povrch předmětu řádně očistit a zbavit korozních produktů. Povrch předmětu v rámci konzervace doporučuji opatřit vrstvou laku Paraloid B72 v xylenu.



a)



b)

**Obr. 3. 10:** Makrosnímek krucifixu, (vzorek č. 5) (a) odebraný vzorek, (b) detail.

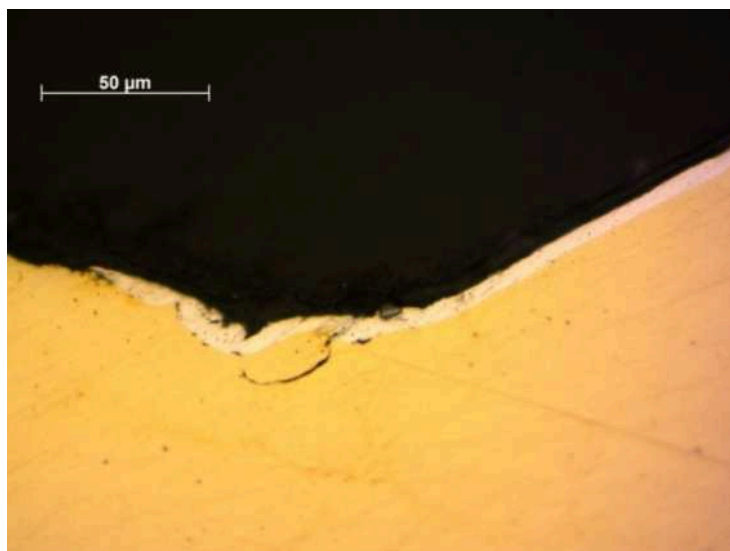
Povrch materiálu na (Obr. 3.10) je pokryt značnou vrstvou prachových depozitů. Na snímku b) je povrch pokryt vrstvou šelaku (přírodní živice, získávaná z výměšků červce lakovéhoho). Tento lak se používá jako konzervační prostředek dřeva. Celý předmět byl v minulosti konzervován šelakem.

Charakterizací experimentálních předmětů optickým mikroskopem bylo zjištěno, že předměty nebyly podrobeny dřívějším konzervátorsko-restaurátorským zásahům. Předměty byly často s výskytem korozních produktů, které způsobily ztmavnutí povrchů či povrchových úprav vlivem tvorby oxidických korozních produktů.

### 3.3 Metalografický průzkum vzorků

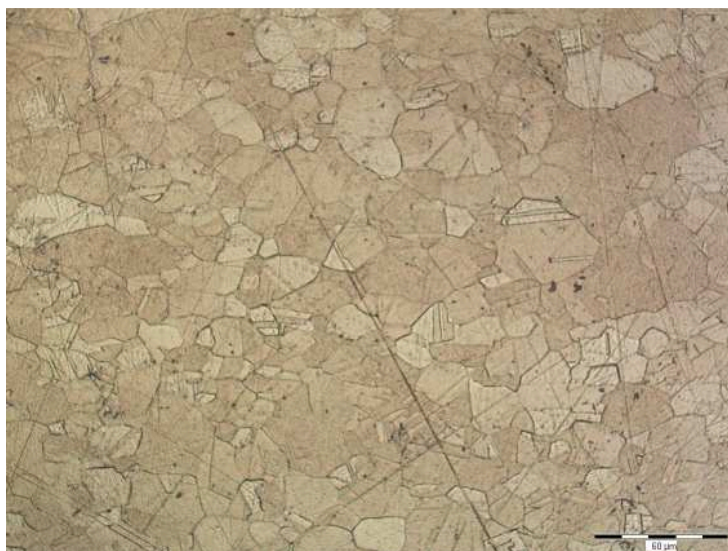
Za účelem pozorování jednotlivých fází mikrostruktury odebraných vzorků z experimentálních předmětů byly zhotoveny nábrusy a ty poté pod optickým mikroskopem (Olympus IX 70) pozorovány a fotograficky dokumentovány. Vzorky byly odebrány pomocí železné lupínkové pilky a železného skalpelu, poté zality do epoxidové pryskyřice, následně vybroušeny a naleptány. Vzorky byly broušeny na brusném papíru od hrubosti 60 – 1200 a poté leštěny pomocí vodného roztoku hlínky ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na kulečnickovém plátně. Z jednotlivých předmětů byly odebrány vzorky z míst, kde byla nejméně narušena integrita předmětu. Místa odebrání vzorků byla zdokumentována a jejich snímky jsou uvedeny na (Obr. 3. 11 - 3. 20).

Všechny vzorky byly před charakterizací leptány roztokem dichromanu draselného ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), chloridem sodným ( $\text{NaCl}$ ) a vodou ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Pro průzkum nábrusů byl použit světelný optický mikroskop OLYMPUS IX 70.



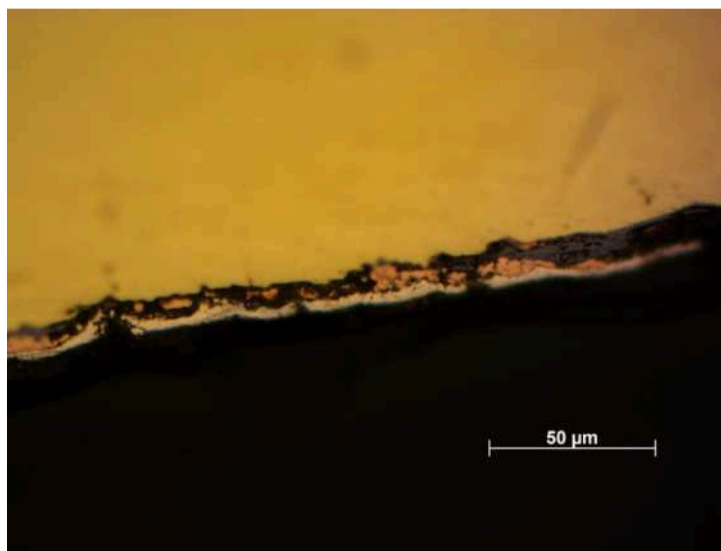
**Obr. 3. 11:** Metalografický nábrus mosazné postříbřené dózy, neleptaný povrch vzorku č. 1.





**Obr. 3. 12:** Detail naleptaného povrchu vzorku č.1.

Na (Obr. č. 3. 12) je dokumentována mikrostruktura vzorku, která je tvořena jemnými zrny, která jsou orientována ve směru tváření. Na (Obr. č. 3. 11) lze pozorovat bodovou korozi, která prostoupila přes povrchovou úpravu ze stříbra.

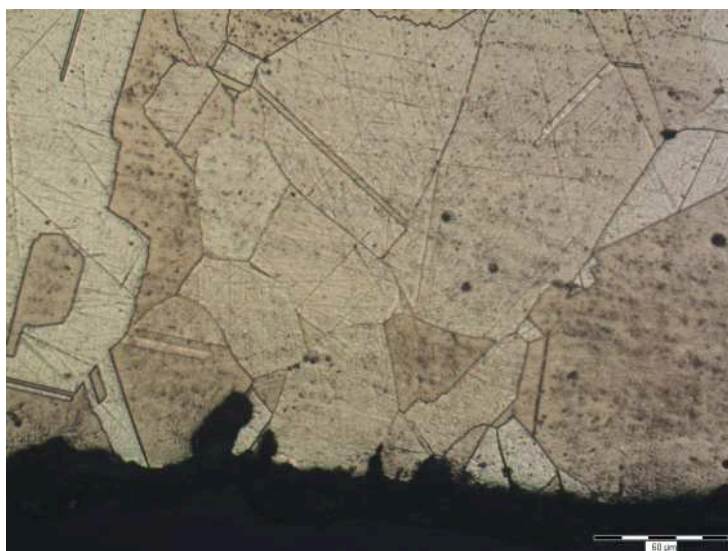


**Obr. 3. 13:** Metalografický nábrus mosazné lampy na věčné světlo, neleptaný povrch vzorku.





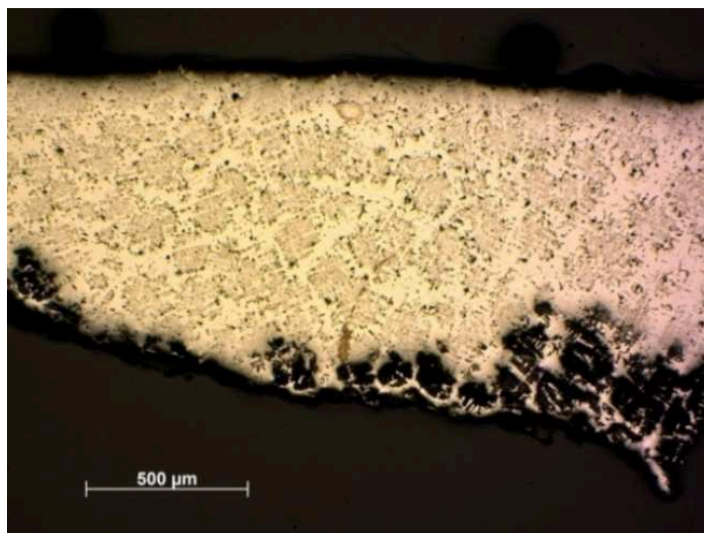
a)



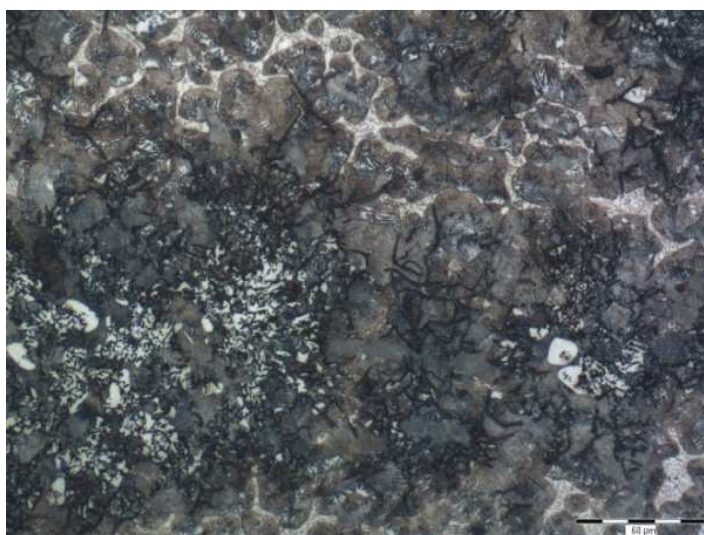
b)

**Obr. 3. 14:** Pozorování naleptaného povrchu vzorku č. 2 (a), (b).

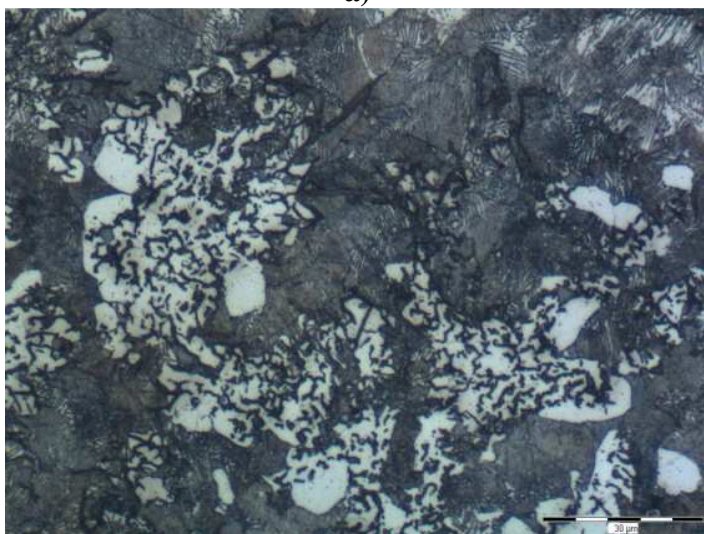
Na neleptaném vzorku (Obr. 3. 13) lze pozorovat základní materiál a použitou povrchovou úpravu stříbření. Na leptaném vzorku (Obr. 14 a), b)) se objevuje struktura mechanických dvojčat a hrubozrnná struktura. Na hranicích zrn jsou patrné stopy koroze.



**Obr. 3. 15:** Metalografický nábrus železné slitiny, neleptaný povrch vzorku.



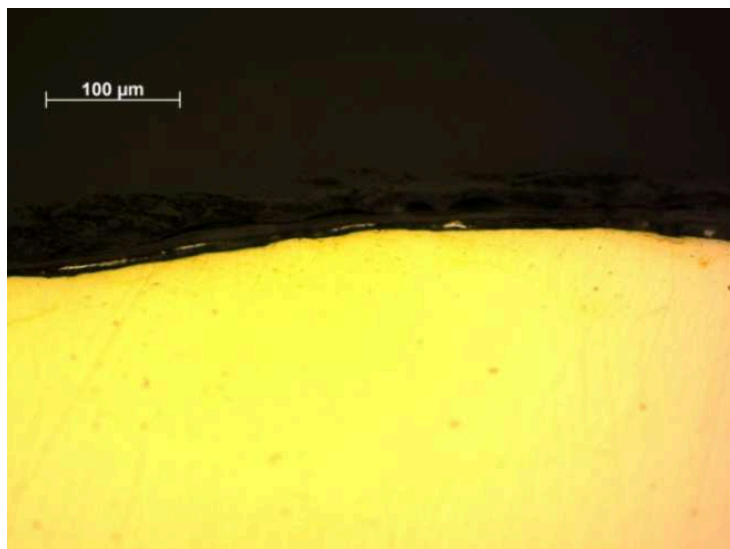
**a)**



**b)**

**Obr. 3. 16:** Pozorování naleptaného povrchu vzorku č. 3 (a), (b).

Vzorek č. 3 byl na rozdíl od doposud uváděných vzorků leptán 4 % kyselinou dusičnou ( $\text{HNO}_3$ ) – Nital. Jeho mikrostruktura je tvořena strukturou šedé litiny, lupínkového grafitu a mezidendritické uspořádání zrn. Na leptaném vzorku se objevuje červíkovitý grafit, perlit (lamelární), ferit a steadit – fosfidové eutektikum [14].



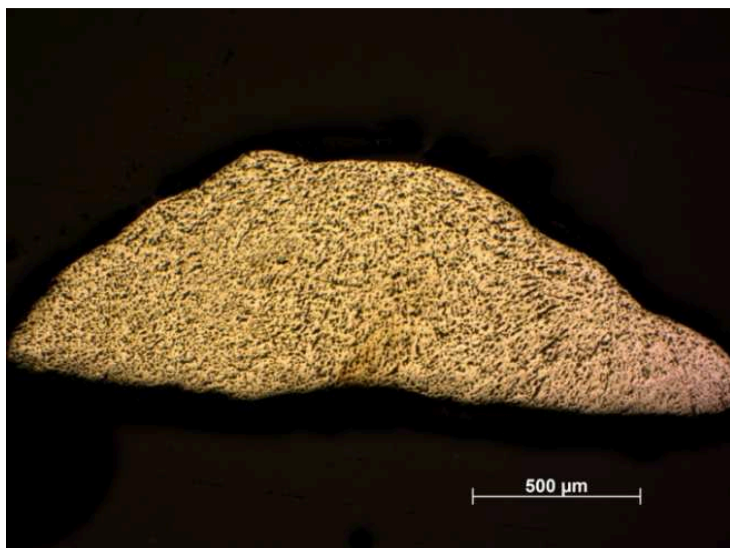
**Obr. 3. 17:** Metalografický nábrus mosazného postříbřeného podstavce, neleptaný povrch vzorku č. 4.



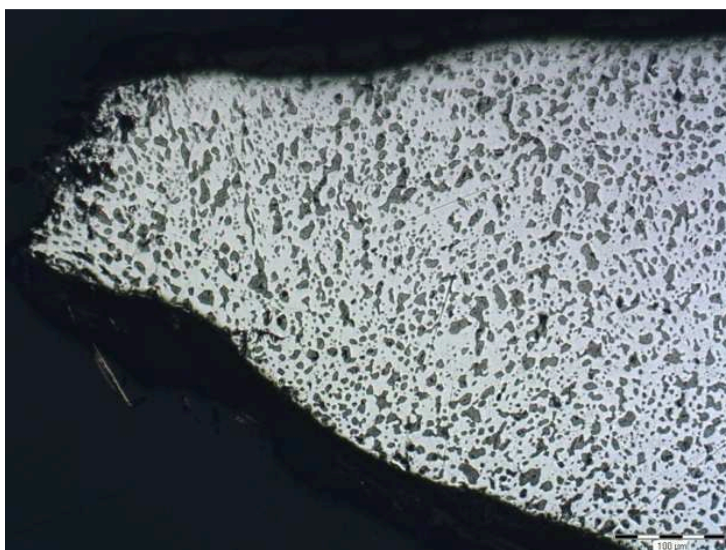
**Obr. 3. 18:** Pozorování naleptaného povrchu vzorku č. 4.

Na leptaném povrchu vzorku č. 4 (Obr. 3. 18) se objevují plastické deformace v zrnech. Zrna jsou orientována ve směru tváření.





**Obr. 3. 19:** Metalografický nábrus mosazné postříbřené dózy, neleptaný povrch vzorku č. 5.



**Obr. 3. 20:** Pozorování naleptaného povrchu vzorku

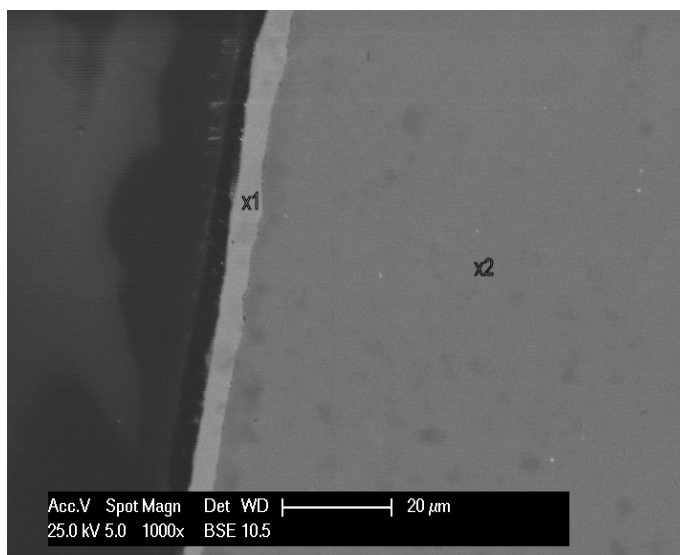
Vzorek byl leštěn oxidicky tzn. za použití smáčedla, které částečně vzorek naleptá. Na vzorku pozorujeme bílou fázi jako matrici cínu a tmavou fázi jako olovo, některé fáze jsou napadeny korozí.

### 3.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je přístroj, který se používá k charakterizaci struktur a povrchů různých typů materiálů (od práškových po velkoobjemové). Využívá pohyblivého svazku elektronů k vyvolání fyzikálního signálu. Velkou předností SEM na rozdíl od světelného mikroskopu je jeho velká hloubka ostrosti, kde lze v dvojrozměrném zobrazení nalézt trojrozměrný aspekt. Obraz je tvořen pomocí zpětně odražených elektronů (BSE), které mají energii srovnatelnou s energií primárního svazku, vystupují z větší hloubky a tím nesou lokální informaci o změnách materiálu, nebo sekundárních elektronů (SE), které mají nízkou energii a rychlost. Tímto je zobrazení v SEM považováno za nepřímou metodu. Předností tohoto mikroskopu je, že při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku vzniká řada dalších signálů jako Augerovy elektrony, RTG záření a katodoluminiscence, které nesou další informace o vzorku. Při jejich detekci je možné určit prvkové složení i kvantitativní složení a množství elementárních prvků [1, 2].

Experimentální předměty, resp. jejich vzorky, byly zkoumány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) PHILIPS XL SERIES 30 s využitím kvantitativních analýz, jenž umožňuje EDAX přídavné zařízení. V tomto případě, kdy je mikroskop zkombinován s tímto analyzátozem se této metodě odborně říká elektronová mikroanalýza, ta se významně rozšířila při průzkumu historických materiálů.

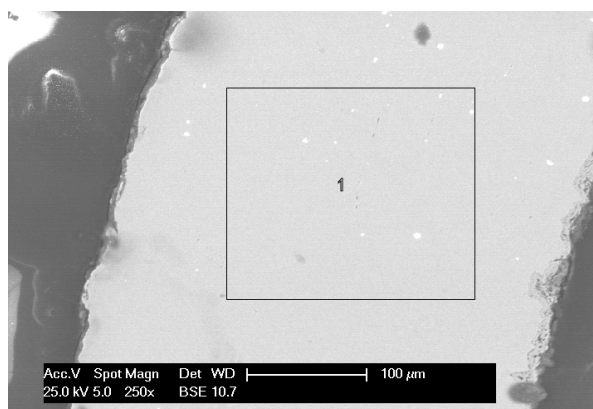
Příčné řezy zalitých vzorků v pryskyřici byly zkoumány za účelem zjištění chemického složení základního materiálu a případných povrchových vrstev. Před samotnou analýzou byly vzorky zvodivěny pomocí hliníkových pásek. Všechny vzorky byly charakterizovány při urychlovacím napětí 25 kV v režimu zpětně odražených elektronů. Jednotlivé výstupy jsou zobrazeny na Obr. 3. 21 - 3. 26. Kvantitativní analýzy byly prováděny v místech vyznačených vpichů, výsledky jsou vždy uvedeny v příložené tabulce



<i>Vpich č.</i>	<i>Hm.% prvku</i>	
1	Ag L	93.39
	Cu K	4.73
2	Cu	62.98
	Zn	37.02

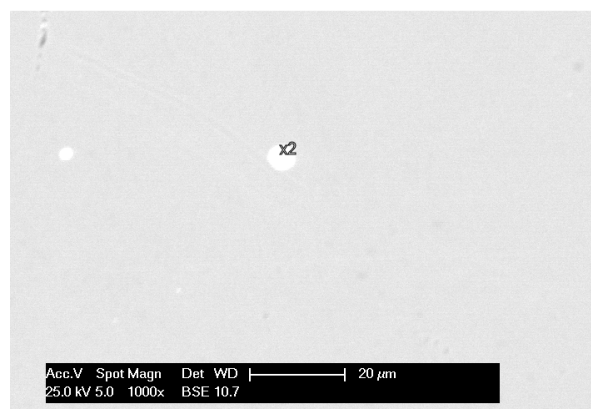
**Obr. 3. 21:** SEM snímek dózy (vzorek č. 1). Kvantitativní analýza v místě vpichu vzorku.

Majoritní prvek ve slitině je měď (Cu), která má 62 hm. % a dále zinek (Zn) s obsahem 37 hm. %. Tato slitina se nazývá mosaz. Nejčastěji se používají slitiny s obsahem mědi více než 50 %, protože slitiny s větším obsahem zinku jsou velice křehké. Slitina je jednofázová, obsahuje množství zinku do 38%. Slitina je složena z tuhého roztoku  $\alpha$  (krychlová plošně centrovaná mřížka - KPC) [10].



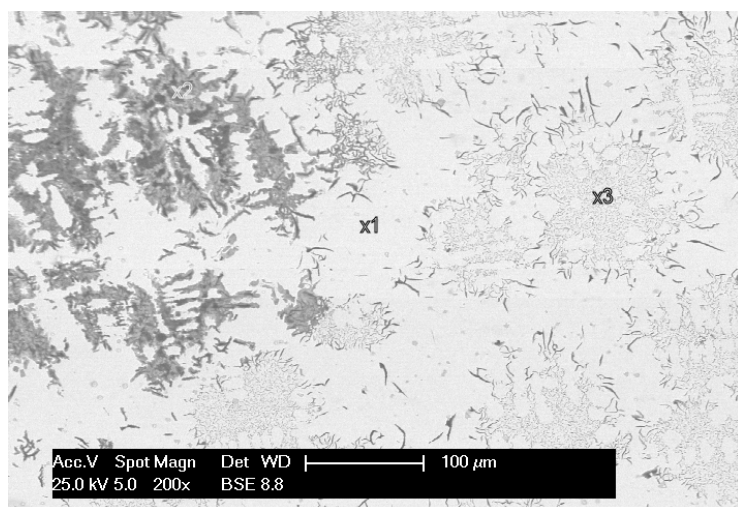
**Obr. 3. 22:** SEM snímek lampy (vzorek č. 2) základní materiál. Kvantitativní analýza v místě vpichu vzorku.

<i>Vpich č.</i>	<i>Hm.% prvku</i>	
1	Cu K	72.61
	Zn K	27.39
2	Ag L	86.55
	Cu K	8.65
	Zn K	2.29



**Obr. 3. 23:** SEM snímek lampy (vzorek č. 2) povrchová úprava. Kvantitativní analýza v místě vpichu vzorku.

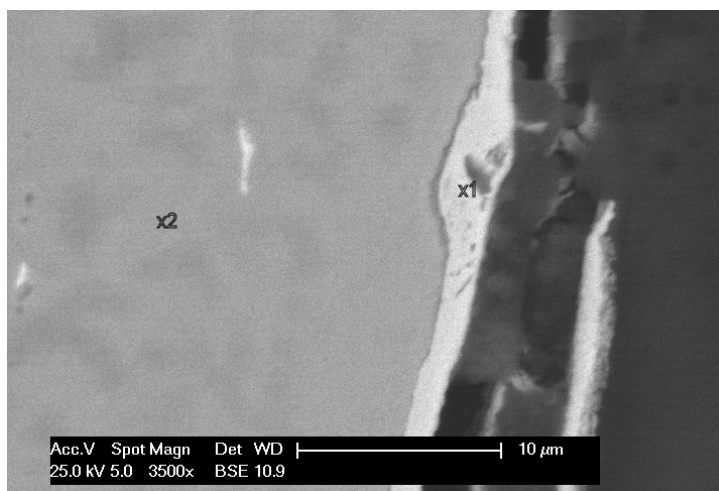
Tato mosaz je jednofázová, obsahuje množství Zn do 38%. Slitina je složena z tuhého roztoku  $\alpha$  (krychlová plošně centrovaná mřížka - KPC) [10]. Jako povrchová úprava bylo zjištěno stříbření (Ag) v 87 hm. %.



Vpich č.	Hm.% prvku	
1	Fe K	92.99
	P K	4.25
	Si K	2.76

**Obr. 3. 24:** SEM snímek konzoly (vzorek č. 3). Kvantitativní analýza v místě vpichu vzorku.

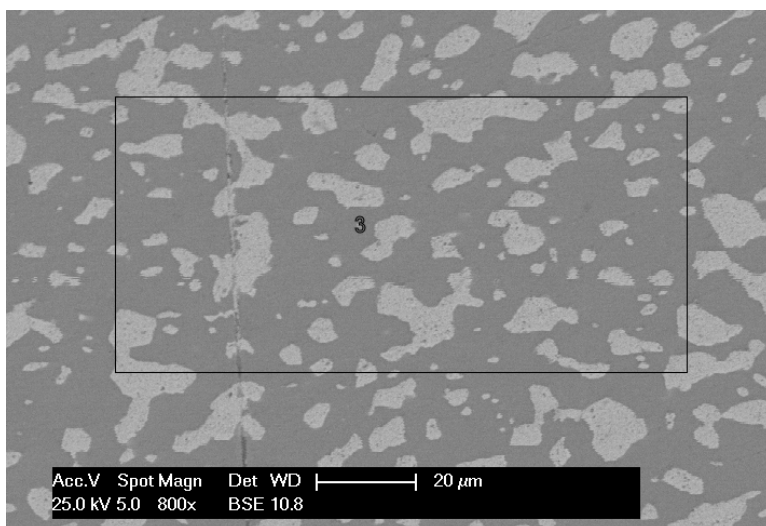
Majoritní prvek ve slitině je železo (Fe). Obsahuje další prvky jako fosfor (P) a křemík (Si), které jsou obsaženy v malém množství.



Vpich č.	Hm.% prvku	
1	AgL	37.03
	C K	26.67
	O K	19.89
	AlK	13.07
	CuK	3.34
2	CuK	65.47
	ZnK	34.53

**Obr. 3. 25:** SEM snímek podstavce (vzorek č. 4). Kvantitativní analýza v místě vpichu vzorku.

Tato slitina je složena z tuhého roztoku  $\alpha$  (krychlová plošně centrovaná mřížka - KPC), ve které se rozpouští maximálně 39 % zinku [10]. Jako povrchová úprava bylo zjištěno stříbro (Ag) v 37 hm. %.



Vpich č.	Hm.% prvku	
	SnL	PbL
3	67.39	30.48

**Obr. 3. 26:** SEM snímek kříž (vzorek č. 5). Kvantitativní analýza v místě vpichu vzorku.

Slitina 37 hm % olova a 65 hm % cínu je eutektická směs a taje při 183 °C [7]. V tomto vzorku bylo analyzováno 67 hm. % cínu (Sn).

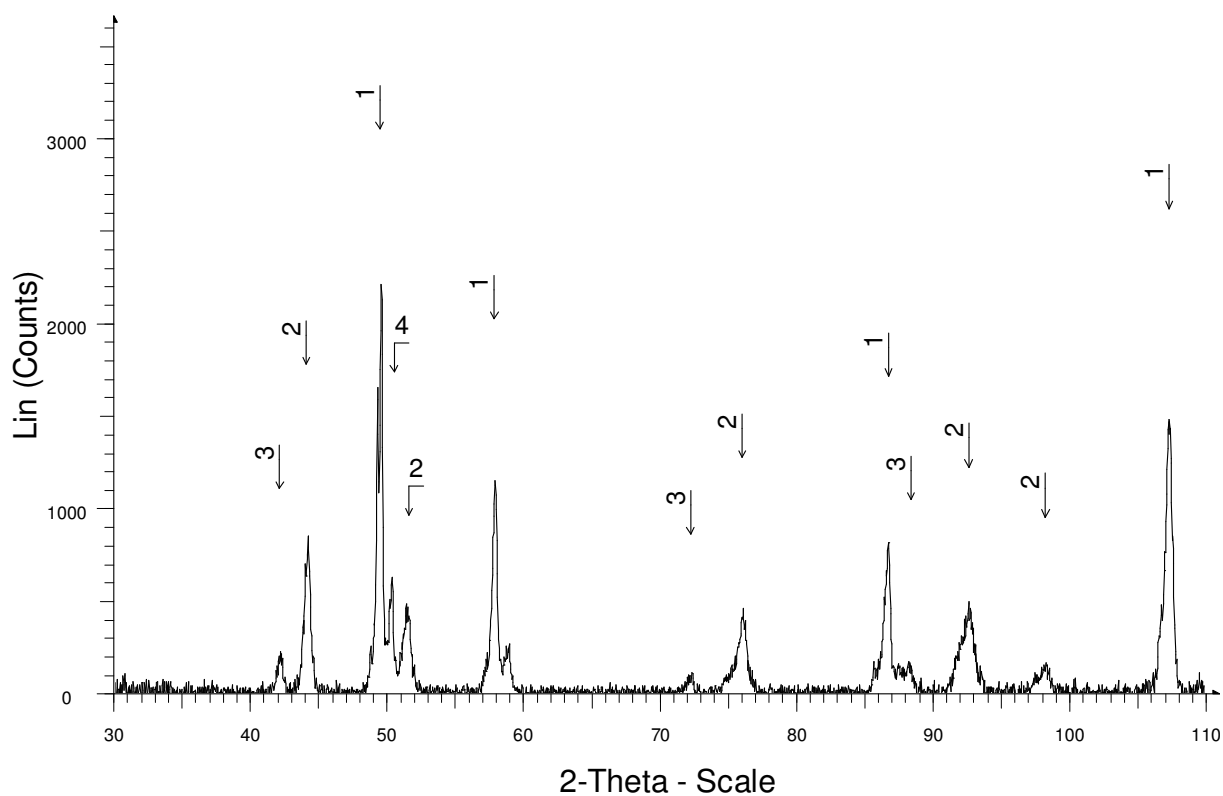
### 3.5 RTG difrakční analýza

Rentgenová difrakční (RTG) analýza (angl.. X-ray diffraction, XRD) je metoda, která se zabývá studiem vnitřní stavby krystalických látek pomocí rentgenového záření. Vzorkem prochází záření, kde dochází k difrakci. Podle uspořádání částic lze zjistit strukturu zkoumaného vzorku. Tato metoda dává informace o fázovém složení analyzované látky. Lze stanovit kvalitativní a kvantitativní fázové složení vzorku, určit typ a velikost krystalických látek. Krystalické látky mají charakteristickou vnitřní stavbu danou pravidelným uspořádáním základních stavebních částic atomů nebo iontů. Tato analýza vyžaduje odběr vzorku nejlépe ve formě prášku. Je vhodná pro stanovení korozních produktů u barevných kovů [2].

Vzorky byly odebrány pomocí lupínkové pilky a vloženy do ampulek. Vzorek železné slitiny byl odebrán ve formě prášku.

V případě RTG difrakční analýzy experimentálních předmětů nebylo přistoupeno k analýze všech předmětů, jelikož tato metoda vyžaduje destruktivní odběr vzorků o větších rozměrech. Z tohoto důvodu byly pouze analyzovány předměty č. 2, 3 a 5. Z ostatních předmětů nebyly odebrány vzorky pro možné znehodnocení autenticity předmětu a také podobnému chemickému složení, které bylo zjištěno metodou SEM a jedná se o mosaz. Jednotlivé fázové analýzy (XRPD) jsou uvedeny a vyhodnoceny na (Obr. 3. 27 - 3. 29) a nejintenzivnější fáze uvedeny v (Tab. 3. 1 – 3. 3) pro jednotlivé charakterizované vzorky.



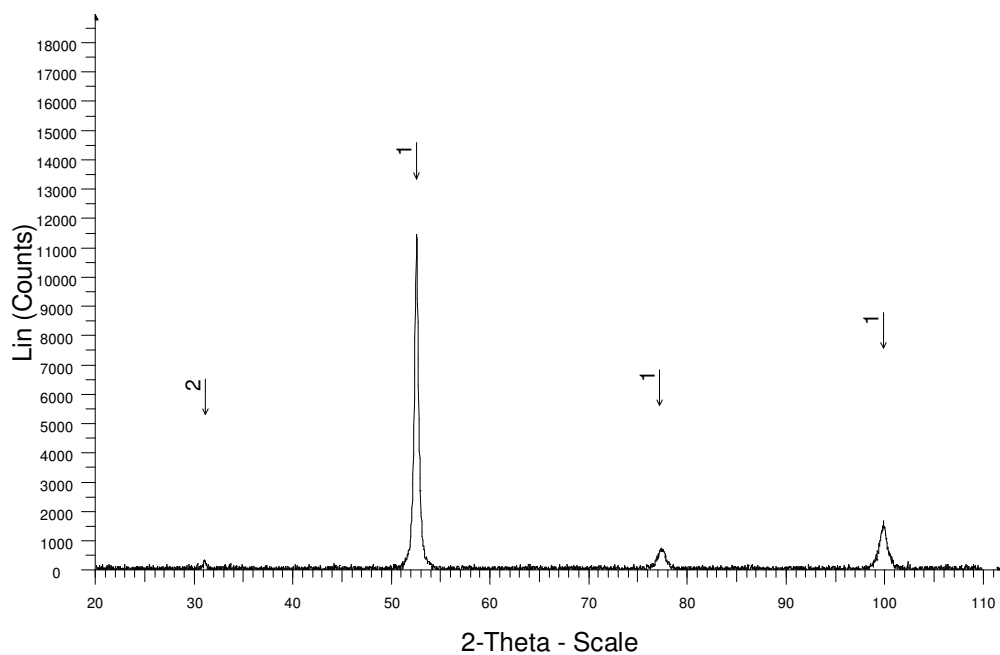


**Obr. 3.27:** Záznam XRPD analýzy předmětu číslo 2. – lamp na věčné světlo (mosaz)

**Tab. č. 3. 1:** Vyhodnocení difrakčního XRPD analýzy předmětu č. 2.

píky	fáze	Mezirovinná vzdálenost d	Å
1	$\text{Cu}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}$	(111)	2,13
2	Ag	(111)	2,38
3	ZnO	(200)	2,14
4	(Ag,Cu) $\text{Zn}_4$	(101)	2,11

Majoritní fáze slitiny CuZn obsahuje oxidy zinku a fázi (Ag,Cu)  $\text{Zn}_4$ . Na analyzovaném vzorku nebyly nalezeny korozní produkty kupritu ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

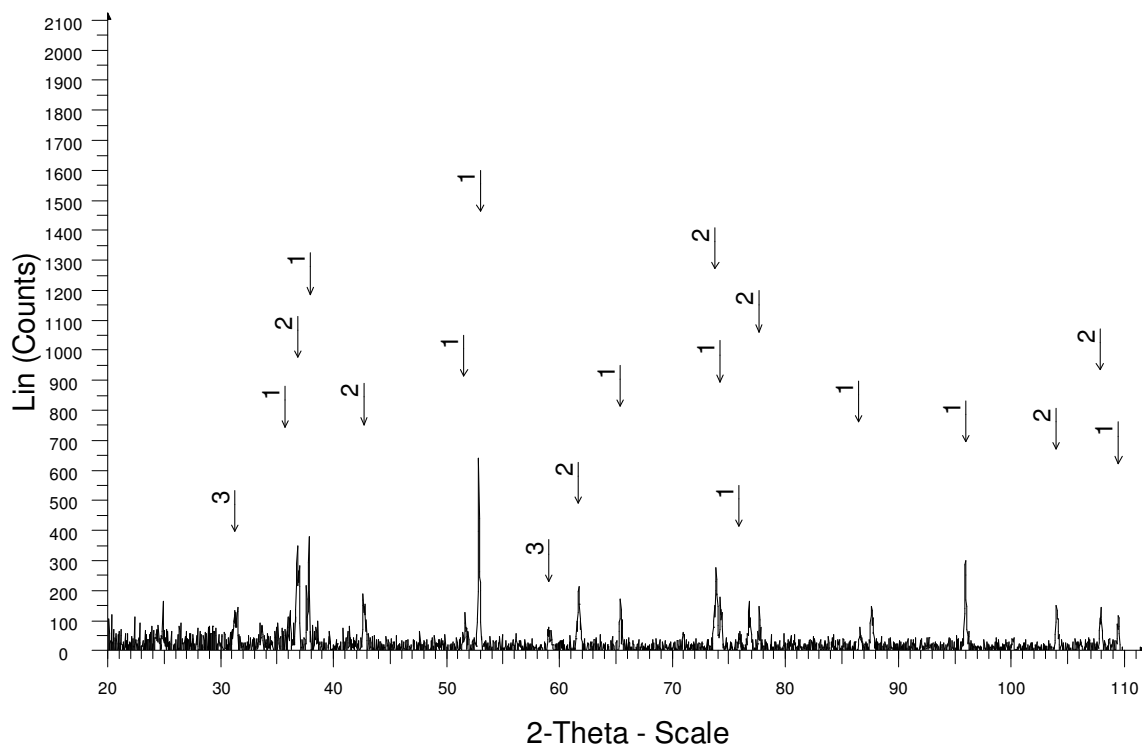


**Obr. 3. 28:** Záznam XRPD analýzy předmětu č. 3 - konzola (železo)

**Tab. č. 3. 2:** Vyhodnocení difrakčního XRPD analýzy předmětu č. 3.

píky	fáze	Mezirovinná vzdálenost d	Å
<b>1</b>	<b><math>\alpha</math>-Fe</b>	(110)	2,03
<b>2</b>	<b>Fe-C</b>	(002)	3,37

Majoritní fáze alfa železa má krychlovou prostorově centrovanou mřížku (BCC) a je stálá do teploty 910°C. Tuhý roztok uhlíku v  $\alpha$ -Fe se nazývá ferit. Je v něm možno rozpustit malé množství uhlíku (C), maximálně do 0,021 hm. %. [11].



**Obr. 3. 29:** Záznam XRPD analýzy předmětu č. 5 – zdobné apliky kříže krucifixu (cín).

**Tab. č. 3. 3:** Vyhodnocení difrakčního XRPD analýzy předmětu č. 5.

píky	fáze	Mezirovinná vzdálenost d	Å
<b>1</b>	<b>Sn</b>	(200)	2,91
<b>2</b>	<b>Pb</b>	(111)	2,85

Píky s číslem 3 přísluší jak fázi olova, tak cínu, kde byly prokázány oxidy cínu a olova (SnO, PbO) jejich mezirovinná vzdálenost  $d = 3,30 \text{ Å}$ .

Cín je obsažen ve slitině ve fázi  $\beta$ -modifikace. Olovo je v kubické plošně centrované mřížce (BCC).

Metodou rtg difrakční analýzy bylo identifikováno fázové složení kovů a slitin vybraných experimentálních předmětů č. 2, 3 a 5.

## 4. ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na průzkum historických předmětů vyrobených z kovových materiálů. V rámci makroskopických metod byl zkoumán současný stav povrchů předmětů, jejich korozní produkty a přítomnost předchozích konzervátorských zásahů, které však nebyly potvrzeny. Dále byly pomocí optických metod identifikovány povrchové úpravy objektů a popsány techniky jejich zhotovování.

V rámci metalografického průzkumu nábrusů odebraných vzorků z jednotlivých experimentálních předmětů byla pozorována makrostruktura použitých kovů a slitin. Byly identifikovány specifické typy koroze, jako selektivní a mezikrystalová koroze.

Pro stanovení složení použitých kovů byla použita skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Pomocí této metody bylo identifikováno prvkové složení kovů a jednotlivých fází. Tato metoda je pro účely průzkumu historických předmětů z kovů v mnoha ohledech dostačující a podává ucelené informace o složení použitých typů kovových materiálů. Již tyto získané informace jsou dostačující pro provedení samotných restaurátorsko-konzervátorských prací.

Po provedení primární analýzy kovů metodou SEM bylo přistoupeno k použití upřesňující analytické metody, rentgenové difrakce (XRD). Pomocí této metody byly blíže identifikovány typy korozních produktů a fáze kovů a slitin.

Soubor těchto dvou metod udává ucelené informace o chemickém resp. fázovém složení kovových materiálů. Kromě těchto tradičně užívaných analytických metod pro průzkum kovů, lze jako další metody využít rtg. fluorescenční spektroskopii a nebo Ramanovu infračervenou spektroskopii. Pro účel identifikace konzervačních ochranných nátěrů, či jiných organických látek použitých při konzervaci, lze použít metodu Ramanovy infračervené spektroskopie.

Pro budoucí konzervačně – restaurátorský zásah se studium kovových materiálů stává důležitou pomůckou ke zvolení správného postupu, jako je použití ochranných povlaků či doplnění chybějícího materiálu.

Tato diplomová práce vznikla v rámci řešení projektu SP 2014/39 „Funkční nanostrukturované materiály“ a projektu CZ.1.07/2.2.00/28.0273 "Zkvalitnění výuky muzejní konzervace a restaurování a průzkumu historických materiálů".

## LITERATURA

1. ČECH BARABASZOVÁ, K.; et al. *Vybrané Instrumentální metody analýzy materiálů a nanomateriálů*, CERM: Brno, 2012.
2. KOPECKÁ, I., NEJEDLÝ, V. *Průzkum historických materiálů*. Brno: GRADA, 2005.
3. KOLEKTIV AUTORŮ; *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum, 2011.
4. STEHLÍKOVÁ, D. *Encyklopedie českého zlatnictví, stříbrnictví a klenotnictví*. Praha: Libri, 2003.
5. KOPECKÁ, I., et al. *Preventivní péče o historické objekty a sbírky v nich uložené*. Praha: Státní ústav památkové péče, 2002.
6. HÄYHÄ, H. *The History of Iron Protection. Description of Materials and Evaluation of their Properties* [online]. Finland, [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: [www.kanut.ee/toimetised/konverentsid/consasinvest/hayha.rtf](http://www.kanut.ee/toimetised/konverentsid/consasinvest/hayha.rtf).
7. STAMBOLOV, T. *The Corrosion and Conservation of Metallic Antiquities and Works of Arts*; Amsterdam, 1985.
8. MOHR, J.: *Cínařství*. Ústí nad Labem: Severočeské nakladatelství, 1988.
9. NOVÁK, P. *Koroze kovů*. [online]. [cit. 2014-03-05]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/document.php?docId=7538>.
10. VOJTĚCH, D. *Kovové materiály*. VŠCHT Praha, 2006.
11. Binární diagram/systém Fe-C. [online]. [cit. 2014-04-14]. Dostupné z: [https://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm\\_tepelne\\_zprac\\_oceli/fec.htm](https://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_tepelne_zprac_oceli/fec.htm).
12. KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy*. [online]. [cit. 2014-04-14]. Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>.
13. Gilded Silver Niello Bowl. [online]. [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: <http://www.michaelbackmanltd.com/1429.html>.
14. ČSN 42 0461. *Hodnocení metalografické struktury litin*. Praha: ÚNM, 1977. 16 -11 s.
15. TÄUBL; et al. *Zlatnictví, stříbrnictví a klenotnictví*, 2nd ed.; SNTL: Praha, 1989.
16. *Nanomateriály v památkové péči: STOP*. Edited by Kotlík, P. Praha: Národní technické muzeum, 2012. 54 s.
17. SCHWEIZER, F. Chemistry and the conservation of archaeological metals. *The Science of the Total Environment* [online]. 1994 [cit. 2014-04-17], p. 127–129. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0048969794905398>.

18. SELWYN, L.: Metals and corrosion: A handbook for the conservation professional, Canadian Corsevation Institute: Canada, 2004.
19. NOVÁK, P. O konzervování a restaurování památek a studijním programu na chemické škole. *Chemické listy* [online]. 2007 [cited 2014-04-18].
20. KREISLOVÁ, K. *Dočasná protikorozní ochrana*. SVUOM. Praha: Praha, 2008.
21. OSTRÁ, V. Atlas korozního napadení a povrchových úprav. [online]. [cit. 2014-04-19]. Dostupné z: [http://u12133.fsid.cvut.cz/podklady/\\_aktuality/Atlas\\_korozniho\\_napadeni.pdf](http://u12133.fsid.cvut.cz/podklady/_aktuality/Atlas_korozniho_napadeni.pdf) .
22. Výroba osmihranné hlavice meče. [online]. [cit. 2014-04-19]. Dostupné z: [http://motycka.jan.sweb.cz/ELGUR/VYR\\_HLA\\_OSM/vyr\\_hla\\_osm.htm](http://motycka.jan.sweb.cz/ELGUR/VYR_HLA_OSM/vyr_hla_osm.htm)
23. KUBIČKA, R., ZELINGER, J. *Výkladový slovník*. Grada, 2004.
24. ČUPR, V., PELIKÁN, J. *Muzejní práce*. Praha, 1963.
25. NERUŠILOVÁ, J. *Slitiny kovů: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, 2008.